



La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation.

Régis Bertholon

► To cite this version:

Régis Bertholon. La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation.. Sciences de l'Homme et Société. Université Panthéon-Sorbonne - Paris I, 2000. Français. NNT: . tel-00331190

HAL Id: tel-00331190

<https://theses.hal.science/tel-00331190>

Submitted on 15 Oct 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° attribué par la bibliothèque

___/___/___/___/___/___/___/___/___/___/___/

Directeur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

UNIVERSITE PARIS I - PANTHEON-SORBONNE
U.F.R. D'ART ET D'ARCHEOLOGIE

T H È S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS I

Discipline : Archéologie

présentée et soutenue publiquement par

Régis BERTHOLON

le 20 décembre 2000

**LA LIMITE DE LA SURFACE D'ORIGINE
DES OBJETS MÉTALLIQUES
ARCHÉOLOGIQUES**

**CARACTÉRISATION, LOCALISATION ET
APPROCHE DES MÉCANISMES DE CONSERVATION**

Directeur de thèse :

Professeur Jean Pierre SODINI

JURY

Professeur Jean-Pierre SODINI

Dr Luc ROBBIOLO

Dr Christian DEGRIGNY

Mlle Caroline RELIER

Professeur Claude VOLFOVSKY

Directeur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour la confiance qu'ils m'ont accordée et l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Monsieur le Professeur Jean-Pierre SODINI, Docteur d'état ès lettres et Professeur d'archéologie à l'Université Paris I, pour avoir accepté de diriger cette thèse et m'avoir toujours accordé son soutien depuis de nombreuses années,

Monsieur Luc ROBBIOLO, Docteur en métallurgie et Ingénieur de recherche au CNRS, pour la charge de rapporteur qu'il a accepté d'assurer, pour l'encadrement de ce travail, et pour l'aide qu'il m'a apportée, les connaissances dont il m'a fait profiter, les conseils et les encouragements très amicaux qu'il m'a prodigués durant ces années,

Monsieur Christian DEGRIGNY, Docteur en électrochimie et Ingénieur de recherche au Laboratoire Arc'Antique, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, pour sa constante disponibilité et l'amicale et bienveillante franchise de ses remarques,

Mademoiselle Caroline RELIER, Conservateur-restaurateur, Directrice du laboratoire UTICA, pour les conseils et les échanges fructueux autour de ce sujet que nous avons commencé il y a maintenant plusieurs années et dont ce travail est un prolongement,

Monsieur le Professeur Claude VOLFOVSKY, Docteur d'état ès sciences, Directeur de la Section conservation-restauration de l'Université Paris I pour m'avoir toujours soutenu dans mes projets et pour m'avoir apporté son aide dans les moments difficiles.

Je suis également très reconnaissant à toutes les personnes qui m'ont fait découvrir les multiples aspects de cette recherche et tout particulièrement :

Monsieur Noël LACODRE, Ingénieur responsable du Laboratoire EDF-Valectra, pour les facilités qu'il m'a offertes pour cette recherche dans le cadre des projets du laboratoire et l'ouverture sur le milieu industriel qu'il m'a apportée, et surtout pour l'amitié qu'il m'a témoignée durant de nombreuses années de collaboration,

Monsieur André RAPIN, Président de l'IRRAP, pour son intérêt des objets métalliques archéologiques qu'il a su me faire partager et les innombrables discussions que nous avons eues sur le sujet de ce travail, et pour la confiance qu'il m'a accordée,

Madame Marie BERDUCOU, Directrice des Etudes à l'ENP-IFROA, pour son enseignement de la conservation-restauration que j'ai eu la chance de recevoir et qui m'a donné le goût des multiples aspects de cette discipline, pour l'aide qu'elle m'a accordée et l'amitié qu'elle m'a témoignée,

Monsieur Tayeb BELDJOUDI, Docteur en électrochimie, pour son amitié, son aide et les nombreux échanges que nous avons eus sur la corrosion des métaux,

Madame Nicole MEYER-RODRIGUES, Directrice de l'Unité Municipale d'Archéologie de Saint-Denis, pour m'avoir permis d'étudier des objets de ses collections, pour l'intéressante et amicale collaboration que nous avons développée autour de la conservation-restauration des objets archéologiques.

Je suis infiniment redevable à ma famille de son affection,

à mon épouse Florence, pour son amour, la patience qu'elle a su montrer et les encouragements qu'elle a su me prodiguer durant ces trois années,

à mes enfants, que Pauline et Lucie voient en la fin de ce travail l'annonce de l'heureux retour de Nain Jaune, de Canasta, d'Awele et de tous les autres,

à mes parents, pour leur amour et tout ce qu'ils m'ont donné depuis ... de nombreuses années,

à mes beaux-parents, pour l'affection qu'ils n'ont cessé de me témoigner et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je tiens également à remercier spécialement :

Madame Florence BERTIN-BENGTSOON, Directrice de l'IRRAP, pour avoir aménagé l'organisation de mon travail,
Madame Caroline KAZAZIAN (Université Paris I), pour son aide efficace lors de la fin de ce travail,
Mademoiselle Marie-Pierre LAMBERT (IRRAP), pour les traductions de l'allemand,
Madame POTDEVIN, pour les traductions de l'allemand,
Madame Loretta ROSSETTI (Arc'Antique, Nantes), pour les traductions de l'italien,
Monsieur Claude FORMET (EDF-GDL), pour la réalisation de photographies,
Monsieur Sébastien LEPETZ (CNRS, Compiègne) pour m'avoir encouragé à entreprendre ce travail,
Monsieur William WHITNEY (Université Paris I), pour son aide dans la traduction vers l'anglais des termes techniques,

L'étude du Rouleau de cuivre de Qumrân a été réalisée dans le cadre du Mécénat Technologique et Scientifique d'Electricité de France, avec l'aide et les conseils des ingénieurs et techniciens du Groupe des Laboratoires (Saint-Denis).

De nombreuses personnes m'ont apporté leur aide ou leur soutien :

Madame Bianca FOSSA (Istituto Centrale di Restauro, Rome, Italie),
Madame Elizabeth PYE (Institute of Archaeology, London, Royaume-Uni),
Madame Inocencia QUEIXALOS (UTICA, Saint-Denis),
Monsieur Cédric BÉAL (Expert Center pour la conservation du patrimoine bâti, Lausanne, Suisse),
Monsieur Stéphane CREVAT (Arlliage, Lyon),
Monsieur Daniel DAVID (CNRS, Université Technologique de Compiègne),
Monsieur Michel FOLZAN (LAM, Nancy),
Monsieur Jean Louis LATOUCHE (Museum d'Histoire Naturelle, Paris),
Messieurs Benoît MILLE et David BOURGARIT (C2RMF, Ministère de la Culture, Paris),
Monsieur Ian D.MACLEOD (Western Australian Maritime Museum, Perth, Australie),
Madame et Monsieur Christophe MERKEL,
Monsieur Robert M.ORGAN (Royaume-Uni),
Monsieur Michel PERNOT (CNRS, Bordeaux),
Monsieur François SCHWEIZER (Musée d'Art et d'Histoire, Genève, Suisse),
Monsieur Dirk H.J. WAGNER (Institut für Instandhaltung GmbH, Iserlohn, Allemagne),
Monsieur Wladyslaw WEKER (Musée Archéologique National, Varsovie, Pologne),

Je souhaite remercier ici tous les collègues avec lesquels j'ai la chance de travailler :

à l'IRRAP : Mesdames Catherine DIDELOT, Brigitte DURU, Pascale GARDIN, Sylvie LECONTE et Marie-Anne LOEPER-ATTIA, Messieurs Thierry LEJARS (CNRS), Frédéric MASSE et Thierry VERRIER.

à l'Université Paris I : Mesdames Françoise AUGER-FEIGE et Claude LAROQUE et Monsieur Denis GUILLEMARD, les enseignants de travaux pratiques de conservation en archéologie Mesdames Pascale LEROY-LAFAURIE, Véronique MONTEMBault et Stéphanie NISOLLE, Messieurs Christian BINET et Jorge VASQUEZ, et tous les autres enseignants de la Maîtrise de Conservation-Restauration des Biens Culturels (MST).

à l'Unité d'Archéologie de Saint-Denis : Madame Francelyse BRUN et les membres de l'équipe archéologique.

Enfin un grand merci à tous les étudiants qui par leurs questions et leurs remarques engagent toujours plus loin la réflexion.

Sommaire

Remerciements p.3

Sommaire p.5

Liste des annexes p.7

Introduction p.9

Partie I Apparition et évolution du concept de surface d'origine - bilan bibliographique et histoire de la restauration

Introduction de la première partie.

Méthodologie de la recherche bibliographique p.15

Chapitre 1 Les débuts de la conservation-restauration en archéologie (jusque vers 1950) : l'émergence de la surface d'origine

1. 1 Les pionniers de la conservation en archéologie p.17

1. 2 Un intérêt nouveau pour la corrosion des métaux anciens p.36

Chapitre 2 Le développement de la conservation-restauration (vers 1950 - vers 1985) : la conceptualisation de la surface d'origine

2. 1 A la découverte des produits de corrosion p.41

2. 2 Un certain scepticisme envers la surface d'origine p.94

Chapitre 3 Une recherche spécifique à la conservation-restauration (depuis 1985) : la définition de la surface d'origine

3. 1 La généralisation du concept de surface d'origine p.99

3. 2 Une spécialisation des études de corrosion p.140

Chapitre 4 La localisation de la surface d'origine : bilan

4. 1 Indices de localisation proposés dans la littérature consultée p.177

4. 2 Perception de la surface d'origine p.188

Conclusion de la première partie p.195

Partie II Définition et localisation de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques

Introduction de la seconde partie.

Méthodologie de la localisation de la limite de la surface d'origine *p. 199*

Chapitre 5 Définitions et terminologie

5. 1 L'histoire de l'objet *p.201*

5. 2 La surface d'origine *p.207*

5. 3 Marqueurs de la limite de la surface d'origine *p.219*

Chapitre 6 Méthode descriptive de la corrosion des objets métalliques archéologiques

6. 1 Principes généraux de la méthode *p.225*

6. 2 Description générale du faciès de corrosion *p.230*

6. 3 Description des strates *p.235*

6. 4 Structures de corrosion *p.290*

6. 5 Types de corrosion *p.295*

Chapitre 7 Localisation de la limite de la surface d'origine du Rouleau de cuivre de Qumrân

7. 1 Historique de l'objet et méthodologie *p.299*

7. 2 Description de la corrosion *p.303*

7. 3 Comparaison des marqueurs *p.322*

Chapitre 8 Marqueurs de la limite de la surface d'origine

8. 1 Structure de la corrosion et localisation de la surface d'origine *p.329*

8. 2 Classement des marqueurs selon les caractères des strates CP *p.337*

8. 3 Détermination et évaluation des marqueurs *p.349*

Conclusion de la seconde partie *p.351*

Conclusion *p.353*

Références bibliographiques *p.357*

Annexes *p.377*

Index des thèmes *p.395*

Index des noms propres *p.399*

Table des matières *p.403*

Tables des illustrations : figures *p.409* - tableaux *p.417*

Pochette CD-Rom

Liste des Annexes

Annexe A : Évaluation de la texture d'un sédiment (teneur en sables, limons et argiles) p.377

Annexe B : Couleur, brillance et transparence p.379

Annexe C : Corrosion du fer en milieu marin p.383

Annexe D : Corrosion du fer en milieu terrestre p.389

CD-ROM d'accompagnement

Dans le CD-Rom d'accompagnement figurent une présentation de la thèse et les deux documents suivants :

- Index des termes relatifs à la surface d'origine dans la bibliographie : fichier IndexSO.xls ;
- Tableau de description des produits de corrosion rencontrés sur les objets archéologiques : fichier ProdCorr.xls.

Ces fichiers sont consultables avec le logiciel Excel (version 97 ou plus récente), ou avec un logiciel de navigation sur internet (Microsoft Internet Explorer ou Netscape Navigator).

L'index contient les références aux pages de certains ouvrages ou articles, consultés lors de cette recherche, où sont cités les termes relatifs à la surface d'origine dans les langues suivantes : français, anglais, allemand et italien. Les références bibliographiques de cet index renvoient aux références bibliographiques de ce mémoire. Les termes ne sont pas classés par ordre alphabétique mais sont regroupés selon leur signification.

Le tableau de description des produits de corrosion présente les principales propriétés des produits de corrosion rencontrés sur les objets métalliques archéologiques.

Les produits de corrosion sont classés d'abord par métal (argent, cuivre, fer, plomb, étain) puis par ordre alphabétique. Figurent également quelques composés rencontrés dans les dépôts présents dans les produits de corrosion (carbonate de calcium, etc.).

Les propriétés décrites sont les suivantes : nom minéralogique, formule chimique, nom chimique, élément métallique présent, anions présents, éclat métallique des agrégats cristallins, éclat du minéral naturel, couleur de la poudre, couleur du minéral naturel, structure cristalline, faciès des cristaux du minéral naturel, faciès des agrégats cristallins naturels, faciès des agrégats cristallins des produits de corrosion, dureté du minéral naturel (Mohs), cohésion du minéral naturel, clivage du minéral naturel, masse volumique, poids moléculaire, coefficient d'expansion par rapport au métal (RMV), degré d'oxydation de l'ion métallique, solubilité, insolubilité, luminescence, occurrence du produit de corrosion dans différents milieux (atmosphère, sol, eau de mer, eau douce), association possible avec d'autres composés, confusion possible avec d'autres composés.

Certaines données n'ont pu être obtenues à partir des ouvrages consultés et les cellules correspondantes sont vides. Les références bibliographiques mentionnées renvoient aux références bibliographiques de ce mémoire.

Introduction

Pourquoi s'intéresser à la limite de la surface d'origine ?

Des objets métalliques méconnaissables

Les objets métalliques nous parviennent profondément transformés par la corrosion. Lors de la fouille, ce sont des amas informes d'oxydes et de terre mélangés qui se présentent aux yeux de l'archéologue. La simple identification de l'objet est souvent difficile ; son étude est toujours problématique.

Un nettoyage est alors souvent entrepris afin de connaître la forme de l'objet et la présence de décors éventuels.

La difficulté du nettoyage des objets métalliques provient de la configuration très particulière de leur altération. Le métal se lie intimement à des éléments du milieu environnant, et cette combinaison conduit à une transformation du métal en un nouveau matériau minéralisé, à la fois étranger au métal et au milieu environnant que ce soit du point de vue de la nature chimique, de la structure ou de la forme.

Les métaux représentent un cas particulier parmi les matériaux archéologiques : le bois disparaît progressivement dans les milieux aérés ou est modifié dans sa nature chimique mais peu dans sa structure dans les milieux très humides ; la céramique peut voir sa nature chimique profondément transformée mais sa forme l'est généralement peu, de même que pour le verre. La pierre est parfois érodée, diminuée dans sa forme. Dans ces cas, il n'y a pas apparition d'un matériau nouveau très différent de celui d'origine simultanément à une modification de la forme comme pour les métaux.

Dans sa définition du nettoyage, A.France-Lanord insiste d'emblée sur la difficulté qui provient de la transformation du métal en une matière différente : *"Les questions se posent dès la première opération qui est le nettoyage. Il consiste à enlever les éléments et les matières étrangères à l'objet qui le recouvrent en faisant plus ou moins corps avec lui. Ce serait simple, comme cela se produit dans le cas d'une poterie ou d'un objet en or, si le métal ne s'était pas modifié au point de perdre une partie importante de sa masse qui a formé avec certains éléments du milieu de séjour, une matière étrangère, rouille ou oxydes qu'il faut parfois enlever ou au contraire, parfois préserver."* (France-Lanord, A. 1965, p VI).

L'importance de la surface d'origine dans les études archéologiques

Que faudrait-il enlever et que faudrait-il préserver afin de re-connaître l'objet ? Cette question fondamentale constitue le premier problème du nettoyage.

De cette première réponse dépend notre capacité à retrouver certaines caractéristiques majeures des objets : forme, dimensions, décors, assemblages. Ces caractéristiques sont les données sur lesquelles se fondent l'identification de l'objet et les études typologiques.

L'enjeu est donc d'abord celui de la connaissance archéologique des objets.

Mais l'objet archéologique fait aussi partie d'un patrimoine et à ce titre, il peut être exposé et diffusé auprès d'un plus large public. Son état va aussi influencer la perception qu'en aura le public.

Cette réponse nécessite de savoir où se situe maintenant la limite de la surface d'origine de l'objet au sein du matériau corrodé.

L'étude de l'objet métallique archéologique exige au préalable la localisation de la limite de la surface d'origine.

Une notion floue apparue très progressivement

La notion de surface d'origine est apparue progressivement. Il semble que la corrosion ait d'abord préoccupé les conservateurs de musée et les collectionneurs en raison du risque de disparition partielle ou totale des objets.

Dès la seconde moitié du XIX^e siècle, il est fait appel à des chimistes pour étudier les mécanismes de corrosion active. Autant les problèmes de corrosion vont très tôt susciter de nombreuses recherches, autant les problèmes liés à la surface d'origine resteront longtemps sans réponse.

Spécifique aux objets métalliques archéologiques, la localisation de la limite de la surface d'origine réclame une approche nouvelle de la matière. Les autres domaines de la connaissance comme la chimie ne disposent pas des outils conceptuels nécessaires à l'étude de ce problème. La conservation-restauration des objets métalliques archéologiques devra développer ses propres concepts, ce qui explique en partie la difficulté de ce sujet.

L'existence d'une telle limite et son importance mettra déjà plus d'un demi-siècle à s'imposer.

R.J.Forbes écrit encore en 1964 : *"Some people still object against the destruction of the patina on many of the ancient metal objects, the aesthetic effect on which they admire. However, they do not realize, that this layer of oxidised metal does not belong to the metal and that there are many types of corrosion products (patina) which*

are malignant and apt to destroy the entire metal object within a few years or transform it into an recognizable mass of corroded metal. Should we want to extract the maximum information from such objects we must remember that this patina is a foreign phenomenon and not an intrinsic part of the metal object. In ancient times when the metal object was made and used it would have formed part of the owner's task to keep it free from rust and oxidation and it is our task to restore its ancient appearance. The author has had the opportunity to examine several cleaned objects which did not only profit by their cleaning, but yielded important inscriptions on cleaning and thus became more useful to the archaeologist. Whenever the object is not hopelessly broken or destroyed by oxidation it should be cleaned and its life lengthened by the appropriate treatments to be found in the handbook mentioned. The electrolytic treatment has been developed by many scientists to become a safe routine method even in the hands of those who are not fully acquainted with this kind of work and a long and safe life can now be guaranteed to properly treated metal finds.

Proper cleaning and restoration can also in many cases lead to the correct identification and recognition of the material used in making these ancient objects. The proper description of the material and the correct labelling of museum objects are still subjects which leave much to be desired and especially the smaller museums do not pay much attention to them." (Forbes, R.J. 1971, p 44).

A travers cette citation d'un éminent archéologue des années 1960, on constate que les couches de corrosion sont encore assimilées à un dépôt cachant la surface portée par le métal subsistant. L'idée que la limite de la surface d'origine puisse subsister parmi les couches de corrosion mettra de longues années à s'établir.

La possibilité de localiser cette limite est encore mise en doute, y compris parmi les conservateurs-restaurateurs eux-mêmes, comme en témoigne cette remarque de H.Fendel en 1994 : "*Chaque restaurateur développera, lors du traitement mécanique des produits de corrosion au long des années, sa "propre" méthode qui se base avant tout sur des valeurs empiriques personnelles. Ainsi il ne sera pas tenté ici d'expliquer les recettes détaillées de traitement pour les différents métaux. L'élaboration d'une définition exacte, bien que généralement valable, de la "surface originelle" ou d'un niveau reflétant cette surface serait probablement une entreprise audacieuse et plutôt vaine. En outre, les opinions sur la nécessité d'une complète mise à nu de la surface sont très diverses.*" (traduction proposée d'après Fendel, H. 1994, p 106).

Pourquoi une méthode de localisation de la surface d'origine ?

Cette opinion encore répandue pose un problème fondamental pour l'étude archéologique des objets. Comment baser une étude sur des objets dont les caractéristiques majeures ne peuvent être contrôlées ? Est-il acceptable que la forme, les dimensions, la présence ou non d'un décor, la nature des assemblages d'un même objet métallique corrodé puissent dépendre d'un type de traitement de conservation-restauration, voire du conservateur-restaurateur qui en aura conduit la réalisation ?

Non, cela n'est pas scientifiquement acceptable, même si en pratique des différences minimales sont inévitables et compréhensibles car inhérentes à toute activité de recherche.

Serait-il acceptable que les résultats d'une datation physique au carbone 14 dépendent par principe du chercheur ou du laboratoire qui en a la responsabilité ? Sûrement pas. Des différences dans les résultats sont néanmoins possibles mais elles résultent des incertitudes ou des imperfections de la méthode employée, voire des erreurs commises, non d'un choix délibéré des opérateurs.

Comment rechercher une fiabilité dans l'exploitation des objets métalliques archéologiques ?

Le premier élément de réponse réside dans la recherche d'une méthode de localisation de la limite de la surface d'origine : c'est le but de ce travail.

Le second élément de réponse est de baser sur le résultat de cette localisation les éventuelles interventions de nettoyage en vue d'une connaissance des caractéristiques des objets.

Mais il est essentiel de dissocier la localisation de la limite de la surface d'origine de l'opération de nettoyage. Tout d'abord parce qu'il existe déjà aujourd'hui d'autres moyens de connaître certaines caractéristiques des objets métalliques, comme la radiographie X par exemple, et l'on peut envisager et espérer le développement d'autres moyens d'investigations.

D'autre part, le nettoyage est une opération fondamentale qui modifie l'objet de manière irréversible. De plus, le choix de la surface mise au jour peut ne pas correspondre à la limite de la surface d'origine en fonction d'autres considérations. Ces considérations peuvent être relatives à des choix d'ordre esthétique ou être liées à la perception d'une ancienneté de l'objet, comme la conservation d'une certaine patine par exemple.

La localisation de la limite de la surface d'origine est donc indépendante du choix qui sera fait ou non ultérieurement de retrouver physiquement cette limite en éliminant la matière qui la recouvre.

Objectifs de ce travail et méthodologie

Objectifs

Les objectifs de ce travail sont de :

- ◆ Proposer un bilan sur la définition du concept de limite de la surface d'origine et sur les moyens de sa caractérisation et sa localisation à partir des ouvrages de conservation-restauration ;
- ◆ Proposer une méthode de caractérisation et de localisation de la limite de la surface d'origine : ceci nécessite d'une part de définir de nouveaux concepts et d'élaborer une méthode de description de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques ;
- ◆ Présenter une application de cette méthode sur un objet métallique archéologique ;
- ◆ Proposer une évaluation des marqueurs actuellement connus permettant de localiser la limite de la surface d'origine.

Difficultés du sujet et limites de ce travail

Difficultés de la localisation de la limite de la surface d'origine

Le conservateur-restaurateur est confronté à une grande diversité de situations lors du traitement des objets métalliques :

- ◆ Diversité des formes d'objets et de leurs dimensions.
- ◆ Diversité des techniques de fabrication (martelage, fonte, etc.)
- ◆ Diversité des métaux : les 6 métaux employés dans l'antiquité (or, argent, cuivre, fer, plomb et étain) et leurs alliages ;
- ◆ Diversité des environnements, parfois à l'échelle de l'objet.
- ◆ Diversité des durées d'enfouissement.

L'étude de la corrosion de tels objets se heurte à la multiplicité des paramètres d'altération.

Malgré cette grande diversité de cas, nous avons choisi de nous intéresser à tous les métaux rencontrés en archéologie afin de développer une méthode d'approche globale de ce problème.

S'agissant d'un premier travail universitaire sur ce sujet, l'établissement d'un bilan des connaissances nous a semblé être une priorité.

Difficultés du travail de thèse

Ce premier travail sur le sujet s'est heurté à des difficultés inhérentes à son caractère exploratoire.

D'une part, les informations sont très dispersées car il n'existe pratiquement pas d'articles ou d'ouvrages portant spécifiquement sur ce thème. De plus les termes "*surface d'origine*", "*original surface*" ou leurs équivalents ne font pas partie des thesaurus des bibliothèques spécialisées en conservation.

D'autre part, on ne dispose pas actuellement d'un grand nombre d'études sur la corrosion des objets archéologiques, ce qui constitue un inconvénient majeur vu la grande diversité des cas de corrosion que nous venons de mentionner. Les manières très diverses dont sont présentées les quelques informations disponibles représentent une difficulté supplémentaire lorsqu'il est nécessaire de les rapprocher ou de les comparer.

De plus, l'étude des mécanismes de corrosion des métaux anciens est encore récente et peu développée car elle ne présente pour l'instant que peu d'intérêt industriel.

Nous sommes conscients que les nombreux cas possibles de localisation de la surface d'origine nécessitent des études détaillées. Elles n'ont pu être développées mais nous espérons que les éléments de réflexion fournis dans ce mémoire permettront leur approche.

Plan de la thèse

Dans la première partie, nous aborderons au cours des trois premiers chapitres la manière dont ce concept de surface d'origine est apparu puis a été développé. Nous développerons également les indications déjà proposées concernant la localisation de la limite de la surface d'origine. Dans le quatrième chapitre, un bilan de ces indications sera établi. Nous proposerons également une mise en perspective historique de la notion de surface d'origine qui permet de comprendre son développement et les réticences qu'elle a suscitées.

Dans la seconde partie, nous proposerons une méthode d'approche de la limite de la surface d'origine.

Au chapitre cinq, nous chercherons à définir le concept de limite de la surface d'origine et à proposer une terminologie. Mais la limite de la surface d'origine ne peut être caractérisée sans disposer d'un langage propre à décrire les circonstances de son apparition et à définir les critères de localisation ; ce sera l'objet des chapitres suivants.

Au chapitre six, une méthode descriptive de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques sera proposée. A travers un exemple de son application, nous montrerons dans le chapitre sept comment la limite de la surface d'origine peut être localisée. Nous chercherons à montrer quelle réalité décrit le concept de surface d'origine.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons de la validité de quelques marqueurs et des difficultés de la localisation de la surface d'origine. Nous chercherons à évaluer les conditions d'emploi dans lesquelles ils indiquent la limite de la surface d'origine.

Partie I

Apparition et évolution du concept de surface d'origine

Bilan bibliographique et histoire de la restauration

Introduction à la première partie. Méthodologie de la recherche bibliographique

La recherche bibliographique sur ce sujet n'est guère aisée car aucun des termes désignant le concept de surface d'origine (épiderme, peau, surface primitive, surface originelle, etc. et leurs traductions) n'est inclus dans les listes de mots clés des organismes documentaires (ICCROM, NACE). De plus, hormis nos travaux à partir de 1988, nous n'avons trouvé que deux articles antérieurs à 1998 incluant l'un de ces termes dans le titre : "*original surface*" (Jedrzejewska, H. 1964) et "*originale Oberflächen*" (Eichhorn, P. 1983). Hormis également les manuels de J.M.Cronyn et M.C.Berducou, aucun ouvrage ne présente l'un de ces termes dans l'index (Berducou, M.C. 1990; Cronyn, J.M. 1990). Nous avons donc dû dépouiller une grande partie des ouvrages et articles publiés sur le sujet général de la conservation des objets métalliques. Nous avons à cette occasion constitué un index des principaux termes relatifs à ce sujet apparaissant dans certaines des publications consultées (voir CD-Rom d'accompagnement).

Nous avons distingué plusieurs périodes pour lesquelles la recherche bibliographique a été conduite de différentes manières. La notion de surface d'origine est apparue progressivement et l'intérêt que les auteurs ont montré à propos de cette question est plutôt irrégulier.

De la seconde moitié du XIXe siècle jusqu'aux années 1960, on assiste aux débuts de la conservation-restauration des métaux archéologiques. Quelques ouvrages sont publiés dès la fin du XIXe siècle puis certains articles dans les premières revues comme *Museum*. Pour cette période, la recherche bibliographique a tendu vers l'exhaustivité. Une attention particulière a été prêté aux auteurs de manuels de conservation en archéologie (F.Rathgen, G.A.Rosenberg, H.J.Plenderleith). D'autre part dans la période de l'entre deux-guerres, des chimistes commencent à s'intéresser à l'altération des objets de fouilles ou de musée, et notamment à la corrosion des métaux anciens (R.J.Gettens). Ils vont également contribuer à l'établissement de ce concept de surface d'origine.

Des années 1950 jusque vers le milieu des années 1980, la conservation-restauration se développe rapidement : des livres spécialisés sont publiés et des colloques se tiennent régulièrement sous l'égide d'organismes internationaux. De plus les premières revues de conservation paraissent dont la célèbre revue *Studies in Conservation*. Pour cette période, la recherche bibliographique s'est orientée d'une part sur les manuels sur la conservation restauration des objets archéologiques (A.France-Lanord, T.Stambolov, D.L.Hamilton, etc.), et d'autre part sur les travaux d'auteurs ayant montré un intérêt particulier pour la surface d'origine (H.Jedrzejewska) ou pour la corrosion des métaux anciens. Certains auteurs ont alors fait l'objet d'un dépouillement presque systématique de leurs travaux.

A partir du milieu des années 1980, les publications sur la conservation des objets métalliques archéologiques se multiplient pour aboutir à la tenue de colloques internationaux exclusivement consacrés aux métaux anciens. Pour cette période, la recherche bibliographique s'est orientée vers les manuels de conservation-restauration (W.Mourey, C.Pearson, J.M.Cronyn, M.C.Berducou, etc.) pour comprendre l'évolution du concept de surface d'origine. Les articles de revues ou de colloques ont été également consultés mais les informations qu'ils apportent sont extrêmement dispersées.

Lors du dépouillement de la bibliographie, on s'est attaché à relever pour chaque auteur comment les points suivants ont été abordés :

- Quelle importance le problème de la surface d'origine présente-t-il pour l'auteur ?
- Les éléments d'un concept de la surface d'origine, les définitions et le vocabulaire employé ou proposé avec sa signification ;
- Le classement des types d'altération et le système de description des couches de corrosion ;
- La définition du nettoyage et les indications données pour le nettoyage, indices explicites ou implicites de localisation de la surface d'origine en indiquant éventuellement les différences entre les approches des différents métaux.

Le concept de surface d'origine n'est que très rarement défini ; aussi les auteurs y font le plus souvent seulement allusion. Leur propos révèlent alors l'idée qu'ils ont de ce concept de manière indirecte. Pour

cette raison, nous avons choisi de rapporter les citations ou extraits des ouvrages dès qu'une notion ne semblait pas exprimée directement par le propos.

Concernant les problèmes de traduction, le français possède trois mots "original", "originel" et "originaire" plus l'expression "d'origine" dont les sens diffèrent et qui n'admettent qu'une traduction en anglais "*original*" ou en allemand "*originale*". Sauf exception lorsque le contexte l'indique clairement, nous avons choisi de traduire ces mots par "d'origine". Mais nous avons respecté le vocabulaire de l'auteur lorsque celui-ci est précisé. Nous proposons systématiquement une traduction des citations en langues allemande et italienne.

Nous sommes conscients de ce qu'une approche bibliographique de l'histoire de ce concept comporte de zones d'ombre. Les restaurateurs ont peu écrit jusqu'en 1980. La grande majorité des articles et ouvrages antérieurs aux années 1980 a donc été rédigée principalement par des métallurgistes ou des chimistes amenés d'une manière plus ou moins régulière et assidue à être confrontés à la restauration d'objets de fouille.

La lecture attentive des travaux de A.France-Lanord et la discussion avec certains de ses collaborateurs directs ou indirects nous a révélé cet aspect. Un cadre théorique du nettoyage a été développé par A.France-Lanord mais des indications précises sur la manière de conduire le nettoyage font souvent défaut : l'auteur renvoie alors à la pratique et à l'expérience de l'opérateur, ici A.Thouvenin en particulier. Or A.Thouvenin n'a pas publié de travaux portant spécifiquement sur le nettoyage des métaux, son expérience est restée inconnue des restaurateurs "étrangers" au Laboratoire d'Archéologie des métaux de Nancy-Jarville (Bertholon, R. 2000).

L'autre manière d'aborder le problème de la surface d'origine serait donc d'examiner les objets restaurés et conservés depuis dans les musées. Cette méthode serait non seulement longue et difficile mais elle risquerait de souffrir du manque presque total de documentation sur les traitements.

Hormis les rapports sur la restauration d'objets majeurs qui ont souvent été rédigés par des archéologues ou les responsables de laboratoire, chimistes pour la plupart, la documentation disponible sur les traitements de restauration antérieurs aux années 1970 n'offre pas de sources importantes. Lorsqu'une documentation existe, elle indique généralement succinctement les traitements effectués et non l'état de conservation des objets comme l'ont montré R et H.Jaeschke sur les collections du Petrie Museum (Jaeschke, H. et Jaeschke, R. 1988). Pour la grande majorité des objets, l'état de conservation initial, le contenu et même la date des interventions sont inconnus, et a fortiori les interventions secondaires ultérieures.

Toutefois, l'observation des restaurations antérieures aux années 1970 - telles celles des collections du Musée des Antiquités Nationales ou du Musée d'Épernay observées à l'IRRAP (Compiègne) durant leur traitement dans les années 1980/90 - est cohérente avec l'état des connaissances relevé dans la littérature. Ceci montre que les auteurs des ouvrages étaient en lien étroit avec le monde de la restauration. Inversement, les restaurateurs se sont largement inspirés de ces ouvrages, seules sources d'information et de formation jusqu'à la création des écoles ou des filières universitaires de conservation-restauration.

Quelques articles font toutefois référence à d'anciens traitements en les comparant à l'état actuel des objets mais cela ne permet pas une vision globale du sujet. Quant aux indications sur la restauration données dans les ouvrages sur l'archéologie et ses méthodes, elles se résument souvent à des recettes de traitement et l'observation des objets du point de vue de leur conservation n'est pas développée.

Chapitre 1 Les débuts de la conservation-restauration en archéologie (jusque vers 1950) : l'émergence de la surface d'origine

1. 1 Les pionniers de la conservation en archéologie

Dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, l'étude des métaux anciens commence à se développer suite à l'essor de l'archéologie. Des chimistes sont alors consultés et associés à l'étude des objets. Parmi eux, M.Berthelot, chimiste de renom, s'intéressa particulièrement à la corrosion des bronzes. Lors de la description d'un fragment de vase en cuivre des fouilles de Dachour, il notait : « *la couche métallique, épaisse de 1.5 à 2 mm, forme un noyau revêtu par un enduit verdâtre. La couche métallique elle-même offre sur la tranche, à la surface, deux, trois et jusqu'à cinq lignes parallèles, suivant les places ; ces lignes étant accusées par les produits oxychlorurés qui en garnissent les intervalles; comme si le vase avait été obtenu en superposant plusieurs feuilles métalliques distinctes. Toutefois il me semble plus probable que cette apparence résulte des refoulements locaux et variables d'une feuille unique, soumise au battage du marteau : le vase conserve ainsi quelques traces des procédés suivis dans sa fabrication.* ». (Berthelot, M. 1895, p 136). Ces recherches étaient principalement orientées sur la connaissance des procédés de fabrication des anciens et ne concernaient pas directement les procédés de restauration.

1.1.a F.Rathgen (vers 1900)

Friedrich Rathgen, chimiste, fut le directeur du laboratoire de chimie des Musées Royaux de Berlin de 1888 à 1927, le premier laboratoire intégré à un grand musée (Gilberg, M. 1987). Il est reconnu comme l'un des premiers à avoir appliqué une méthode scientifique dans l'étude et surtout le traitement des "antiquités". L'ouvrage consulté principalement est la traduction anglaise effectuée avec la participation de l'auteur et augmentée (Rathgen, F. 1905) du premier ouvrage de F.Rathgen paru en 1898 (Rathgen, F. 1898). Ce dernier ouvrage connaîtra une seconde édition en 1915 (Rathgen, F. 1915).

Grâce à la synthèse bibliographique effectuée par F.Rathgen dans ses ouvrages, nous pouvons connaître l'opinion de nombreux auteurs sur les mécanismes de corrosion des métaux anciens à la fin du siècle dernier.

D'après F.Rathgen (Rathgen, F. 1905), le premier ouvrage de conservation en archéologie est qualifié de "*Merkbuch*" qui signifie "carnet de note, calepin" ; il s'agit de Voss, Dr., « *Aalterhümer aufzugraben und aufzubewahren* », 2 Aufl., Berlin, 1894. « *The excavation and preservation of antiquities* » (Voss, D. 1888). Nous n'avons pu consulter cet ouvrage.

Pour les alliages cuivreux, F.Rathgen reprend une classification proposée par Fellenberg basée sur le milieu corrosif et décrivant l'aspect de la corrosion (von Fellenberg 1865) (Rathgen, F. 1905, p 14) :

1. Bronzes provenant de milieux tourbeux gorgés d'eau. Surface métallique recouverte d'une fine couche de corrosion noire et terreuse. La surface métallique est considérée comme préservée donc correspondant à celle de l'abandon : "*Bronzes from peat mud are covered with a black earthy mass, which can be easily removed by water and brushes, the alloy then assumes its metallic lustre and the characteristic colour of bronze. The complete preservation of the pure metallic surface of the bronzes, in the same condition as they were when they were submerged, is easily accounted for by the enclosure of the metal in mud of organic origin under several feet of water which effectually excludes the oxygen of the air.*"
2. Bronzes provenant de milieu humide. Surface recouverte d'un dépôt calcaire cachant l'éclat et la couleur du métal mais préservant les détails (contours) de la surface lors de l'abandon : "*The bronzes found in water, as for example in the beds of lakes and rivers, are less perfectly preserved. They have usually a thin coating of a calcareous deposit, which however often allows the lustre and colour of the metal to appear in places. When such bronzes have dark or green coloured patches or spots, the layer is very thin and may be removed by treatment*"

with acids, which allows the metallic colour to become visible. Bronzes preserved in water still retain the same definite edges and points which they possessed when they entered the water. If bronzes which are markedly incrustated with verdigris are found in water in all probability they had lain in the ground a considerable time before being covered with water, and oxidation had penetrated deeply into the metal before immersion."

3. Bronzes provenant de milieu terrestre ou de tombes. Surface recouverte d'une croûte verte fine appelée patine : "*Bronzes found in the earth or in graves appear covered with a fine green-crust of verdigris, which may be either light or dark in colour and which often, has a vitreous lustre. This is generally know as Patina.*". Aucune remarque n'est faite en ce qui concerne la patine.

Dans cette classification, la situation de la surface lors de l'abandon est considérée comme un fait remarquable associée aux deux premiers "types" de corrosion.

Fellenberg décrit une couche verte de carbonate de cuivre, sur une couche rouge d'oxyde cuivreux dont il attribue la formation à la réduction du carbonate de cuivre par le cuivre métallique. Ceci lui semble expliquer la présence d'objets complètement minéralisés constitués d'oxyde cuivreux entouré de carbonates verts ou bleus. Les décors ont dans ce cas disparu : *Fine ornamentation and sharpness, whether of edge or of point, have often disappeared. This does not occur with bronzes in water.*" (Rathgen, F. 1905, p 16). Cette remarque clôt la longue citation de Fellenberg qui ne semble pas être conscient de la possibilité de retrouver les décors sur les objets en bronze ne présentant pas de patine.

F.Rathgen rapporte des résultats d'analyses effectuées par Schuler montrant l'enrichissement en étain des produits de corrosion et l'appauvrissement en cuivre comme (Schuler 1879) (voir Tableau 1.1). C'est la première mention de l'enrichissement en étain de la patine.

<i>élément</i>	<i>métal</i>	<i>patine</i>
cuivre	89.78	19.84
étain	6.83	42.67
plomb	présent	plus important

Tableau 1.1 Analyse de patine (% non précisé, probablement massique) (Schuler 1879).

F.Rathgen termine sa revue bibliographique par Villenoisy qui propose de classer les patines en trois catégories (Villenoisy 1896) : patine bleue avec nuances grise à bleu-gris et bleu-vert, patine vert sombre et patine noire.

F.Rathgen conclut des divergences de vue des différents auteurs qu'il est vain de classer les bronzes d'après les caractéristiques de la patine car la composition de la patine et son aspect sont trop différents. En fait il propose de ne retenir que deux catégories : ceux qui présentent une patine et ceux qui n'en présentent pas (Rathgen, F. 1905, p 34). La définition qu'il donne alors de la patine se réfère à la conservation des contours originaux de l'objet : *"If a patina is to deserve the name of a good, sound, or, as it is termed, a « noble » patina (Edel patina), the original contours of the bronze with all its markings must be distinctly visible."* (Rathgen, F. 1905, p 35). Il poursuit en indiquant que la patine ne doit pas être trop épaisse, être d'une dureté moyenne et avoir une surface comme l'émail *"enamel-like surface"*. La notion de "noble patina" qui sera reprise par R.J.Gettens est basée sur la conservation des contours de l'objet.

Mais il propose tout de même une méthode de description des différentes patines dans le but d'établir une relation entre l'apparence de la corrosion et la teneur en chlorures (de 0 à 15 %).

- valeur de gris : sombre (*dark*), clair (*light*) ;
- couleur ;
- éclat : brillant (*bright*) ;
- dureté : dur (*hard*), mou (*soft*), ferme (*firm*) ;

- épaisseur : épaisse (*thick*) ;
- rugosité : lisse (*smooth*), rugueux (*rough*) ;
- nature cristalline ;
- présence ou non d'une exfoliation ;
- compacité : compacte (*compact*), fissurée (*cracked*), poudreuse (*powdery*) ;
- forme : vérolée "warty" (*wart* = verrue) ;
- présence de terre (*admixture of earth*), mélangé avec le sable (*mixed with grains of sand*), présence d'efflorescence (*efflorescent*) ;
- nature de la couche sous-jacente.

Cette liste de critères est très intéressante mais elle n'est pas employée par F.Rathgen lorsqu'il discute des traitements. Malgré la difficulté de décrire ces patines, il souligne leur importance dans la conservation de la forme ou la présence d'une corrosion active. Ainsi il précise les limites de la conservation de la surface par certains types de patine comme par exemple une patine bleu azurite : *"the disadvantage that the crystalline structure of these kinds of patina has often the disadvantage that the surface of the bronze is no longer clear, and consequently engraved markings and even stamped impressions are not visible."* (Rathgen, F. 1905, p 36).

De même, la présence d'éléments du sol inclus dans les couches de corrosion gêne la lecture de l'objet : *"The layers of oxide frequently enclose grains of sand and even fragments of clay, earth, and ferruginous particles, so that the original contours of the bronzes are often indistinct or entirely obliterated."* (Rathgen, F. 1905, p 37).

F.Rathgen remarque la propriété de certaines couches de corrosion des alliages cuivreux qu'il appelle patine de conserver les contours originaux des objets mais il n'évoque pas la possibilité de retrouver ces contours parmi des couches de corrosion plus épaisses ou incluant des sédiments. Si F.Rathgen s'intéresse au classement des objets selon les types de corrosion, il discute des mécanismes de corrosion sur la base des réactions chimiques plus que sur la topographie de la corrosion.

Lorsqu'il aborde les objets en fer recouverts d'une rouille "noble", F.Rathgen décrit la magnétite et suppose une composition différente dans les couches internes en contact avec le noyau métallique et les couches externes. Mais aucune remarque n'est faite sur la surface d'origine des objets, ni sur la préservation de détails : *"Iron objects which are covered with the black, so-called « noble » rust (Edel-rost) usually prove very stable. This, like forge-scale, is a ferroso-ferric compound in which there is preponderance of ferrous oxide where it is in contact with the metallic iron, and of ferric oxide in the outer layer. « Noble » rust is probably in nearly all instances the result of the action of fire, which may have been used in funeral rites, or may have been accidental ; very rarely can it have been produced by the reactions mentioned above, as has been suggested by Staff."* (Rathgen, F. 1905, p 14).

Il distingue les objets recouverts d'une fine couche de rouille *"with a slight layer of rust only* » d'autres dont il ne reste qu'un fin noyau métallique recouvert de rouille mélangée à des particules de terre : *"in another with a thicker layer, in another there remains but a small core of metal, or even none at all, or the layer may be intermingled with particles of earth or clay."* (Rathgen, F. 1905, p 11). F.Rathgen note la présence d'éléments du sol mais n'en tire pas de conséquences sur le nettoyage.

Mais lorsqu'il aborde les traitements, F.Rathgen sépare les objets en fer en deux groupes d'après le mécanisme de corrosion supposé : *"the objects are preserved with their coating of rust, or with the rust that has penetrated them."* (Rathgen, F. 1905, p 89). Cette présentation ne semble pas tenir compte du fait que la rouille se forme au dépend du métal. Ceci montre que F.Rathgen ne semble pas conscient du fait que dans le cas d'une corrosion peu profonde, les contours originaux sont tout de même inclus dans la rouille. Il indique d'ailleurs que l'élimination de la rouille précède la stabilisation de la corrosion dans ce cas : *"to the other group belong those in which the removal of rust precede preservation."*

Dans le cas des objets du deuxième groupe, le nettoyage consiste en l'élimination la plus complète des produits de corrosion qui semble être une garantie de stabilité de la corrosion (Rathgen, F. 1905, p 89). Il développe dans ce cas les traitements de stabilisation et non ceux de nettoyage, contrairement aux objets du premier groupe.

Le tour de dentiste est attesté et utilisé pour éliminer les produits de corrosion dans les creux du métal (les cratères probablement) car ils sont alors difficilement accessibles : « *For boring out rust spots which have eaten deeply into the iron a dental drill can be used with success, and a great variety of drills and milling cutters can be obtained.* » (Rathgen, F. 1905, p 89). Plus loin, F.Rathgen recommande l'emploi de brochettes en acier très douces : « *the brown coating of rust which may possibly follow the steeping can be removed by the use of steel wire brushes, which can now be made of such a fine wire that their softness almost equals that of a moderately soft tooth-brush.* ». Il est clair que des outils de nettoyage existaient déjà et qu'ils étaient jugés appropriés. Le fait qu'ils ne soient pas utilisés pour un nettoyage partiel des produits de corrosion montre que le problème de la recherche de l'ancienne surface n'était pas abordé. Le nettoyage des objets en fer très corrodés n'était donc que peu pratiqué peut être davantage par absence de connaissance de la structure des couches de corrosion que par absence d'outils adéquats.

Ceci peut être lié à la vision très différente que l'on avait des objets en fer ou en bronze. En effet, contrairement aux bronzes, F.Rathgen ne parle jamais de patine dans le cas des objets en fer - il préfère employer le mot de rouille noble - alors que les objets provenant d'incinérations se prêteraient à cette qualification.

De même, les légendes accompagnant les photos d'objets en fer traités par la méthode Blell (chauffage, immersion dans l'acide sulfurique et rinçage) n'indiquent aucun commentaire sur l'apparence des objets. Ceux-ci présentent une surface très irrégulière ; le tranchant d'un scramasax est dentelé, le fer de lance est méconnaissable (Rathgen, F. 1905, p 89). Si l'on compare ces commentaires à ceux des photos d'objets en bronze, on s'aperçoit qu'avant traitement ceux-ci présentent un aspect de surface similaire (irrégulier, formé de bubons) mais il est alors qualifié de « *warty patina* » ou de « *destructive patina* » quand bien même, la forme de ces objets est très reconnaissable (Rathgen, F. 1905, p 89).

Il y a donc là une indication claire d'une exigence esthétique très différente sur l'aspect de surface et la précision de la forme attendue des objets en fer et en bronze. F.Rathgen indique par ailleurs ne pas avoir beaucoup d'expérience sur les objets en fer et cite souvent les travaux d'autres auteurs.

Lorsqu'il aborde la méthode de stabilisation proposée par Krefting (méthode électrochimique qui consiste à immerger l'objet dans une solution de soude, le métal ayant préalablement été mis à nu et enveloppé dans des rubans de zinc, publiée dans « *Aarsberetning fra Foreningen till Norske Fortidsmindesmaekers Bevaring* » 1892, p 51, puis traduit en allemand par H.Appelgreen dans *Finska Fornminnesföreningens Tidskrift*, n°17, 1897, p 333), il rapporte des indications très précises :

« Citation de Appelgreen p 109 : « *A knife which is much corroded, and which when taken out of the earth shows a distinctive form (for example, that of the Early Iron Age), may lose so much by the application of the electric current that every distinct sign of its original character is destroyed. The characteristic edges of a spearhead or of an axe of the late Iron Age, or the equally characteristic point of an iron sword, may, if the rust has eaten deeply into them, be unrecognisable when removed from the electrolytic bath. A sword, the hilt of which is inlaid with copper wire or is plated with silver or gold, or the blade inlaid with inscriptions in gold, silver, or copper, may be totally destroyed by incautious treatment ; for the ornamentation, if undermined by rust, may be detached with the rust from the underlying iron.* »

F.Rathgen précise alors les choix de traitement : « *On the other hand, objects of sound metallic iron covered with an incrustation of rust about 1/25 inch (1mm) in thickness may be easily cleaned in this manner (Krefting's method, ndla), but if on using a file the metal does not appear at all, or only at a depth of 1/8 inch (3 mm), great caution must be used.* »

Le choix de F.Rathgen de citer ce passage (et seulement celui-là) atteste pourtant d'une certaine prise de conscience que la reconnaissance de la forme d'un objet nécessite la conservation de certaines

couches de corrosion. Il estime que dans le cas d'une corrosion d'environ 1 mm d'épaisseur, l'imprécision de la forme peut être admise, mais qu'il en va différemment si la corrosion atteint 3 mm : il s'agit ici d'une sorte de sondage effectué à l'aide d'une lime.

En conclusion, F.Rathgen évoque peu le problème de la localisation de la surface d'origine hormis les cas où celle-ci est encore visible sur les patines. Il est vrai que, selon M.Gilberg, sa mission première en tant que fondateur du laboratoire des Musées de Berlin était de rechercher la cause des altérations tant des objets métalliques que des objets en pierre ou en céramique et il fut à l'origine des nouveaux travaux dans ce domaine, notamment sur la "maladie du bronze" (Gilberg, M. 1987). Mais en cherchant à développer une méthode -sondage des produits de corrosion, proposition de terminologie, analyse de composition des patines - il pose les bases de l'examen des objets métalliques.

Les problèmes de nettoyage sont alors passés au second plan. Mais cette remarque ne concerne pas seulement les travaux de F.Rathgen. On peut s'étonner que durant les quelques décennies nécessaires à la constatation puis la prise de conscience des altérations profondes que subissent les objets archéologiques, les mêmes archéologues et conservateurs des musées n'aient pas réagi au fait que la corrosion masque en partie les objets notamment dans le cas de patines déformantes. Ce fait est mentionné sans beaucoup d'insistance par F.Rathgen qui devait avoir tout de même conscience que la forme des objets était parfois comprise au sein des produits de corrosion. Mais la stabilisation de la corrosion constituait l'objectif majeur fut-ce au prix d'une disparition des produits de corrosion.

Un autre exemple nous est fourni par Mark Norman qui indique que le célèbre archéologue Sir W.F.Petrie recommandait en 1904 de nettoyer les objets sains en cuivre en éliminant les produits de corrosion à l'aide d'un ciseau et d'un marteau et ceux en bronze en les immergeant dans le vinaigre ou l'acide chlorhydrique dilué. Il suggérait dans le même temps de conserver quelques traces d'oxyde cuivreux "*as a guarantee of the age of the work*" (Norman, M. 1988). W.F.Petrie montrera pourtant un souci constant de la conservation des objets que ce soit durant ses fouilles en Égypte ou lors de leur conservation dans le musée. Ces méthodes sont davantage la marque d'une ignorance sur la signification de la corrosion que d'une négligence coupable.

1.1.b G.A.Rosenberg (1917)

Dans l'ouvrage *Antiquités en fer et en bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation* qu'il publie en français en 1917, G.A.Rosenberg, sculpteur à l'origine puis restaurateur au Musée de Copenhague, décrit la corrosion des objets métalliques archéologiques, propose des hypothèses sur les mécanismes de corrosion et cherche à déterminer les techniques de conservation permettant d'éviter la destruction rapide de ces objets (Rosenberg, G.A. 1917). C'est le seul traité sur les antiquités métalliques publié par G.A.Rosenberg d'après Knut Holm, archéologue danois du National Museet of Denmark.

Ayant rappelé les tentatives précédentes de stabiliser la corrosion par une élimination totale des couches de corrosion, G.A.Rosenberg insiste dès l'introduction sur l'importance des couches de corrosion dans la conservation de l'intégrité des antiquités métallique : "*Les antiquités danoises en fer trouvées dans la terre et datant des temps préhistoriques (c'est à dire avant l'an mille environ de notre ère), n'étaient que dans très peu de cas assez bien conservées au moment de leur découverte, pour que la couche de rouille qui les recouvrait ait pu être enlevée sans que les objets en souffrissent trop.*" (Rosenberg, G.A. 1917, p. 2).

Se basant sur l'observation de sondages effectués sur les objets en fer, il décrit précisément la corrosion en mentionnant les différentes couches, leur épaisseur, leur couleur, leur dureté et donne la nature des composés présents résultant de leur analyse chimique (Rosenberg, G.A. 1917, p. 15 par exemple). La description de la corrosion est conduite comme celle d'une stratigraphie même si ce terme n'est pas employé. Ceci lui permet d'établir un classement des objets en fer selon les types de corrosion et l'aspect de la surface.

Il introduit alors la notion de surface et de forme primitive en différenciant la corrosion des objets non brûlés, dont la rugosité de la couche de rouille ne rend pas exactement la forme primitive, de celle des objets brûlés qui rend la forme primitive. Il précise les notions suivantes :

- noyau métallique (le métal restant au cœur de l'objet) ;
- surface de l'objet ;
- forme primitive (forme de l'objet avant son altération) ;
- couches de corrosion dont les couches internes et externes (selon leur position par rapport à la surface).

Il remarque que certaines matières organiques ou du sable sont enrrouillés c'est à dire inclus dans les produits de corrosion (Rosenberg, G.A. 1917, p. 14, 27). Il précise que les parties organiques fournissent une indication sur la forme de la partie métallique disparue (Rosenberg, G.A. 1917, p. 18). Le choix de conserver les matières organiques "*enrouillées*" ou de dégager la "*surface même*" de l'objet doit être pris par l'archéologue (Rosenberg, G.A. 1917, p. 36). G.A.Rosenberg insiste ici sur l'importance des traces de matières organiques dans la connaissance de certaines parties des objets (comme les poignées ou les fourreaux en bois ou en cuir). Dans certains cas, la corrosion peut conduire à un moule de gangue épousant la forme de l'objet.

Concernant les choix de nettoyage, G.A.Rosenberg précise : "*conserver d'une façon heureuse, c'est à dire sans enlever toute la rouille*". Cette remarque peut faire allusion à l'importance de la "*surface même*" de l'objet ou bien à l'appréciation sur l'aspect de l'objet (Rosenberg, G.A. 1917, p. 39).

G.A.Rosenberg étudie séparément le problème des objets en fer et des objets en alliage cuivreux et n'emploie pas le même vocabulaire. Dans le cas des objets en bronze, Rosenberg emploie le terme de patine pour décrire les différents types de corrosion (même ceux hétérogènes) et les termes de surface d'origine, surface primitive ou de forme d'origine. Ces termes ne sont jamais employés dans la partie précédente traitant des objets en fer. G.A.Rosenberg ne donne pas d'explication à cette différence de terminologie. Or celle-ci n'est pas fortuite car il connaissait l'aspect des objets en fer provenant d'incinérations (brûlés) qui présentent une couche fine et régulière de corrosion. Cette corrosion respecte fidèlement la surface de l'objet avant son enfouissement ; ses caractéristiques et son aspect aurait pu l'apparenter à la patine des bronzes.

"*Patine*" désigne l'ensemble des couches de corrosion alors que "*surface d'origine*" désigne une surface précise au sein des couches de la patine (Rosenberg, G.A. 1917, p. 73-74). La patine porte parfois des qualificatifs : belle et luisante, inégale et rugueuse (Rosenberg, G.A. 1917, p. 80), belle ou moins belle (Rosenberg, G.A. 1917, p.82), voire à bosses, à verrues (Rosenberg, G.A. 1917, p. 84), mauvaise (Rosenberg, G.A. 1917, p. 92). De même que pour les objets en fer, G.A.Rosenberg classe les différents types d'altération des bronzes en fonction de l'aspect des patines.

Dans le cas des objets en bronze, G.A.Rosenberg insiste sur l'importance du mécanisme de la corrosion dans la conservation de la surface d'origine. Il remarque que :

- la surface d'origine n'est plus métallique ; sa couleur est due aux différents produits de corrosion (Rosenberg, G.A. 1917, p.52) ;
- il peut y avoir déformation de l'objet : l'étain est transformé en acide stannique mais n'est pas déplacé et ainsi "*l'objet ne se déforme pas*" ;
- certains produits de corrosion se trouvent au dessus de la surface d'origine (Rosenberg, G.A. 1917, p. 57) ;
- la corrosion localisée entraîne la formation de produits de corrosion qui s'accumulent, se fissurent et ainsi empêchent la conservation de la surface primitive (Rosenberg, G.A. 1917, p. 59) ;
- certains nodules métalliques proviennent d'une réduction des produits de corrosion en cuivre au sein des couches de corrosion (Rosenberg, G.A. 1917, p. 75).

Sans utiliser le terme de peau ou d'épiderme, G.A.Rosenberg utilise un vocabulaire descriptif de la corrosion basé sur des phénomènes épidermiques : mamelons (Rosenberg, G.A. 1917, p.58), verrues (Rosenberg, G.A. 1917, p. 60, 84, 91), rognas, caries, éruption (Rosenberg, G.A. 1917, p. 83), cicatrices (Rosenberg, G.A. 1917, p.91).

G.A.Rosenberg accorde une place très importante à la conservation et à la découverte de la surface d'origine et il indique qu'il est possible de la localiser dans le cas du fer en se basant sur les traces encore présentes dans les couches de corrosion (sable, matériaux organiques). La description de la corrosion prend donc une place majeure dans l'approche des objets métalliques archéologiques qu'il développe.

En ce qui concerne la localisation de cette surface primitive sur le bronze, Rosenberg reste très évasif : *" Par contre, un traitement mécanique ayant pour but de débarrasser un bronze des excroissances dont il peut être couvert, est tout à fait recommandable ; et s'il est fait avec soin et circonspection, l'extérieur de l'objet y gagnera considérablement. Mais comme cela m'entraînerait trop loin, je ne donnerai pas ici de règles pour déterminer jusqu'à quel point et dans quelle étendue peut se faire ce décapage qui n'a pas d'autre but que de rendre à un bronze sa forme originelle et la faire ressortir."* (Rosenberg, G.A. 1917, p.83). Cette précaution ressemble un peu à une dérobade car dans une autre partie, il discute en détail des mécanismes de corrosion. Cette "dérobade" est regrettable et surprenante car G.A.Rosenberg décrit généralement avec beaucoup de précision la corrosion. Malgré cette limite, l'ouvrage de G.A.Rosenberg est remarquable car il mentionne déjà les principaux problèmes liés à la surface d'origine : conservation au sein des produits de corrosion ce qui entraîne une couleur de la surface d'origine différente du métal, soulèvement de la surface d'origine qui provoque une déformation de l'objet, intérêt de certaines propriétés de composition des couches dans la localisation de la surface d'origine mais limite de certaines autres propriétés comme la présence de nodules de métal réduit. Enfin, il mentionne que les mécanismes de corrosion ont une influence importante sur la conservation de la surface d'origine et montre que la description précise de la corrosion pour laquelle il propose certains termes, contribue à la localisation de la surface d'origine.

I.1.c A.Scott (1923-1926)

Dr Alexander Scott, chimiste très intéressé par les arts, fut chargé de mettre en place un laboratoire de traitement afin de remédier aux dégâts considérables issus du stockage des objets du British Museum dans les galeries du métro de Londres pendant la première guerre mondiale (Plenderleith, H.J. 1998). Le rapport qu'il publia sous la forme d'un manuel de conservation fut réédité 2 fois (Scott, A. 1921, 1923; Scott, A. 1926).

Dans le cas du fer, A.Scott a conscience que la forme actuelle ne correspond que vaguement à la forme d'origine : *"Owing to the great increase in volume which occurs when iron changes into its hydrated oxide, or common rust, the original form and structure of an iron object may be completely obliterated, especially if the workmanship is fine and the objects small. These masses, often shapeless, may, by suitable reagents, be so dissected as to show what they were originally."* (Scott, A. 1926, p 28). Il cite un exemple de nettoyage chimique d'une cotte de maille qui a permis de connaître les dimensions exactes des anneaux de fer pourtant inclus dans les oxydes de fer. Mais la signification précise de *"original form"* ou de *"originally"* n'est pas indiquée.

Dans le cas des objets en plomb, A.Scott localise la forme d'origine dans les produits de corrosion de carbonates de plomb : *" the problem often arises whether a thin coating of carbonate ought to be removed or not. As been indicated in former reports, there is a very great increase in volume when metallic lead becomes converted into the usual basic lead carbonate. If this corrosion has not gone too far for removal the coating of carbonate may almost enhance the clearness of the original detail ; if the action is stopped at this stage this procedure is safer than cleaning off the coating, because under the latter the metal is almost invariably pitted all over. This tends to obscure any fine detail which was on the original metallic surface, although the detail may be still clearly made out on the surface of the coating of carbonate."* (Scott, A. 1926, p 32). Ces deux exemples montrent que pour le fer et le plomb, A.Scott a bien conscience que la forme d'origine est conservée au sein des produits de corrosion.

En ce qui concerne le cuivre et ses alliages, A.Scott décrit les propriétés principales d'une patine (*fine, continuous, hard, with a high polish*) et développe principalement le problème de la corrosion active (*bronze disease*). Curieusement, il n'indique pas clairement que la forme d'origine peut ou non être

conservée à la surface de la patine. Ceci était peut-être considéré comme évident bien qu'il y ait pourtant de nombreux objets où ce n'est pas le cas.

A.Scott préconise principalement les traitements chimiques pour retrouver la forme des objets et notamment le traitement électrochimique : *"For the reduction of the compounds of copper and their conservation into spongy metal is a form easily removed warming with a solution of caustic soda together with metallic zinc has been much employed. There is no doubt that what may be called the "direct current method" can give excellent results, as shown by Professor Fink and Mr. C.Eldridge, who are experts in the use of the electric current in the restoration of bronze objects ; but for safety, and with the simple appliances at the command of most curators of museums and other collectors, the treatment with zinc in alkaline, or it may be acid, solutions will be found most generally useful."* (Scott, A. 1926, p 37).

Tout en citant C.G.Fink et C.H.Eldridge, A.Scott s'en démarque légèrement en rappelant une technique plus simple et moins coûteuse. Il ne parle pas d'une forme conservée dans les produits de corrosion contrairement au fer ou au plomb. Or il a conscience de ce problème puisque lorsqu'il préconise la méthode avec les sels de Rochelle, il précise les conditions de son utilisation : *" It needs hardly to be pointed out to chemists that its utility and safety depend on the fact that while it may attack and dissolve cupric oxide and the compounds derived from it, it leaves unchanged both cuprous oxide and metallic copper."* (Scott, A. 1926, p 28). Indirectement, il suggère dans certains cas d'utiliser un réactif chimique n'éliminant pas la cuprite et le métal. Pourquoi ne pas avoir fait ces remarques lors des traitements électrochimiques ? N'y aurait-il pas de la part de A.Scott, une prudence dans la critique de travaux basés sur les théories chimiques ?

A.Scott parle de forme d'origine et non de surface d'origine ; distinction que l'on retrouvera chez son successeur H.J.Plenderleith. A.Scott reconnaît que la forme d'origine peut se retrouver dans les produits de corrosion ; l'exemple du plomb montre qu'il était conscient que la surface du métal restant ne définit pas la forme d'origine quand bien même les produits de corrosion occuperaient un volume beaucoup plus grand que le métal.

1.1.d C.G.Fink et C.H.Eldridge (1925), U.Cialdea (1931)

Colin G.Fink, professeur d'électrochimie à Columbia University, et son assistant Charles H.Eldridge publient en 1925 un manuel de restauration des bronzes (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925). Dans l'introduction de cet ouvrage, Edward Robinson, directeur du Metropolitan Museum of Art (MET), rappelle qu'il a été fait appel dès 1923 à un chimiste pour traiter du problème de la conservation des bronzes. Le MET a encouragé la création d'un laboratoire au sein de la Columbia University suivant en cela l'exemple du British Museum. E.Robinson se félicite des recherches conduites sur le nettoyage par C.G.Fink afin d'éviter les nettoyages grossiers qui détruisent les bronzes. Il ajoute que la patine artificielle après traitement ainsi que la lutte contre la maladie du bronze nécessiteront des études complémentaires.

Le nettoyage ne fait pourtant pas l'objet d'une définition précise mais C.G.Fink indique qu'un équilibre doit être recherché entre la mise au jour des détails et l'aspect général de l'objet qui ne doit pas apparaître trop "neuf" : *"There has almost always been a desire on the part of the « restorer » to bring out details in design and yet not make the object appear as though it were of recent origin."* (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p7). C.G.Fink évoque les difficultés de méthode de la restauration en deux points :

- ◆ La diversité des objets : *« the lack of scientific publications on the restoration of ancient bronzes is probably to be attributed to the difficulty in developing a truly scientific process, due primarily to the very wide diversity in the composition of the bronzes and other ancient alloys. A method carefully worked out and applicable to a certain specimen of bronze objects is not necessarily applicable to any of the other bronze objects in a particular group or acquisition. »* ;
- ◆ Le problème de la présence de décors présents dans les couches de corrosion : *« Another inevitable obstacle in beginning the pursuit of a purely scientific research on the restoration*

of bronzes and other metal objects of antiquity, is the absolute lack of information as to whether, upon the removal of the outer crust or mineralized layers of bronze, we shall find any artistic design at all. ».

Comment interpréter cette dernière remarque ? S'il est nécessaire de connaître au préalable la présence éventuelle d'un décor, l'objectif du traitement n'est pas la recherche du décor ? L'objectif du traitement serait alors la transformation de la matière. Non seulement C.G.Fink ne considère pas comme "objectifs scientifiques" la recherche des décors mais il va plus loin en considérant que l'absence d'information sur la présence ou non de décors constitue un obstacle à une recherche purement scientifique. Ce présupposé a d'importantes conséquences sur les développements de la méthode.

Dans cette optique, ces deux objectifs sont non seulement dissociés mais ils dépendent de deux champs distincts de la connaissance : la transformation de la matière ressort des sciences chimiques (et peut faire à ce titre l'objet d'une pure recherche scientifique) et la découverte du décor doit être du ressort de l'archéologie. La conservation des décors (c'est à dire la limite de la surface d'origine) devient un problème qui n'est plus d'ordre chimique. Ce présupposé sera repris par de nombreux auteurs et nous verrons qu'il empêchera durablement le développement des recherches sur la limite de la surface d'origine.

La recherche d'une méthode universelle qui serait garante d'une « objectivité » du traitement explique aussi ce présupposé : « *Accordingly, a really serviceable and generally applicable method of restoration must not be dependent upon differences in composition of the alloy or in the incrustation or patina, but must work well with all ; and the resultant product must not leave any doubt in the mind of the restorer that perhaps some other method might have been more satisfactory.* ». . (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 9).

C.G.Fink ne cite pas la surface d'origine mais la distinction entre "outer" et "inner layer" en suggère l'existence, de même que la trace d'un décor artistique. Mais cette notion semble écartée lorsqu'il parle de la nature des produits de corrosion de la patine qu'il a identifiés comme des carbonates (malachite et azurite), chlorures, oxydes et oxychlorures : « *The constituents of the bronze are slowly converted into an outer hard green crust consisting of oxychlorides and oxycarbonates of copper mixed with a certain quantity of tin compounds, chiefly tin oxide ; and underlying this green crust is a layer of copper oxide, and very often below this again, a core of metal. In extreme case, the corrosion has gone all the way through the specimen, and nothing of the original bronze remains. In such a case, we have no longer a bronze object, but a body, consisting of a shell or crust of copper compounds, usually green in color, covering a soft brittle core of copper oxide, red or brown in color.* » (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 10). Lorsque tout le métal a disparu, l'objet est donc caché dans une croûte minérale, mais CG.Fink ne précise pas si la limite entre la croûte et le noyau correspond à la limite de la surface d'origine.

Electrochimiste, C.G.Fink applique le concept de corrosion électrochimique, alors récemment reconnu, à la restauration en prenant comme principe la réversibilité des réactions : « *It is generally conceded today that the corrosion of metals and alloys is due to an electrolytic process, and it occurred to us that if this electrolytic process of corrosion could be reversed a method might be devised whereby the metal compounds in the crust would be reduced back to metal.* ». Dans cette démarche, C.G.Fink néglige les problèmes de déformation engendrés par la corrosion. Pourtant il ne pouvait ignorer les densités différentes des produits de corrosion et du métal. Son souhait de considérer la matière plus que l'objet semble dominer sa réflexion et explique les présupposés de sa recherche.

Il reconnaît ensuite que ses hypothèses étaient incorrectes en observant la conservation des détails de la surface à l'interface entre la couche d'oxyde et la croûte. Ceci l'amène à modifier les objectifs initiaux du traitement en recherchant désormais à dégager cette couche d'oxyde : « *The object of our investigation was to start with specimens of badly corroded bronze as described above and so to treat them that the ugly crust should be removed and at the same time to restore or to preserve intact any detail of shape, design, engraving, tool mark, or other signs of workmanship remaining of the specimen as found. Now this may appear an almost impossible task ; and it would be, except for one redeeming feature. Almost always the details of design or workmanship*

of the original article have been found to be preserved and copied exactly by the layer of copper oxides which underlies the ugly and deforming crust. Having established this, our first step was to find a method to remove or reduce the green crust and to expose intact the oxide layer, partially or wholly reduced beneath. » (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 11). C.G.Fink localise la limite de la surface d'origine à la surface de la couche de cuprite ce qui lui permet de définir plus précisément le but du nettoyage.

Il rappelle les objectifs initiaux de leur étude qui consiste à éliminer la croûte en cherchant un aspect aussi proche que possible du métal original: « *As indicated above, the original purpose of our investigations at C.U. was to remove the unsightly crust by any means possible, so to restore the object to a state more nearly as it appeared ages ago.* » (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 14). Grâce à leurs observations attentives, l'objectif initial de retrouver un aspect métallique a été modifié et pondéré.

La technique de nettoyage proposée par C.G.Fink est une électrolyse cathodique dans la soude à 2 %. Dans ses commentaires sur la conduite du nettoyage, il précise comment il reconnaît la surface d'origine et emploie ce terme à cette occasion ; outre la préservation des détails de la surface, celle-ci apparaît lisse et régulière : « *As the reduced copper dissolves away, we bring into view the hard, brownish colored copper oxide surface which preserves the detail of design. (...) It is a very exciting moment when we see the copper dissolve, showing a smooth surface, or design, beneath. The oxide surfaces now exposed are almost as smooth to the touch as metallic surfaces...Sometimes, especially if the original surface show cracks in the patina or conspicuously high lump or « boils » of crust, we would find the underlying oxide layer pitted and roughened in spot if we had used the weak acid dip.* » (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 17). Lorsqu'il décrit la corrosion, patine désigne les couches de corrosion qu'elles soient fines ou épaisses.

Dans le cas des alliages précieux argent-cuivre ou or-cuivre, il parle d'une décuprification qui conduit à la stratigraphie suivante :

1. Noyau métallique poreux du métal précieux décuprifié (*an inner core of porous noble metal « decuperized gold or silver »*) ;
2. Couche intermédiaire de cuivre (*an intermediate layer consisting mostly of copper*) ;
3. Une croûte extérieure de composés vert oxydés du cuivre (*an outer crust of green oxy-compounds of copper*).

Dans ce cas, C.G.Fink remarque que le noyau métallique conserve les détails de surface. Il en conclut que la couche de cuivre secondaire (cuivre réduit) qui a migré de dessous la surface doit être éliminée : " *The inner core of «decuperized » gold or silver will be more or less porous and weak mechanically, depending upon the extent of the corrosion. It is this inner core, however, which carries and preserves the details of design. The intermediate layer of red secondary copper has migrated from within, and must be removed.* " (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 27). C.G.Fink se base ici sur la compréhension du mécanisme de corrosion pour déterminer les couches situées au-dessus de la surface et donc orienter le nettoyage. Cette attitude est très différente du postulat de départ basé sur la réversibilité théorique des réactions électrochimiques.

C.G.Fink décrit aussi le nettoyage d'une belle patine qui préserve les détails de surface. Parfois recouverte d'une croûte sableuse ou argileuse qui est facilement éliminée, ce type de belle patine requiert un nettoyage léger : " *Most of the bronzes that have been investigated at our laboratory were covered with greyish-green or brownish-green granular crusts of an unattractive, inartistic appearance. Those bronzes that have an enamel-like, hard green, blue, or red patina require, as a rule, very little if any special cleaning. The hard glassy patina has preserved the details in design and upon removal of the outer clayey or sandy crust, often by merely washing with water or with weak solutions, the beautiful patina underneath is revealed.*" (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 36).

Dans leur ouvrage C.G.Fink et C.H.Eldridge semblent vouloir nous faire partager leur cheminement intellectuel. Partant d'un présupposé théorique basé sur les mécanismes réactionnels, ils en viennent à présenter des exemples d'application de l'électrochimie au nettoyage empreints d'un certain

pragmatisme. Pourquoi avoir insisté sur leurs objectifs initiaux en partie révisés ultérieurement ? Par simple curiosité intellectuelle ou bien ceux-ci apparaissaient-ils comme une garantie de scientificité de leur démarche ? Nous pouvons dans tous les cas remarquer cette marque d'honnêteté intellectuelle.

Tout en établissant que la surface d'origine des bronzes peut être conservée au sein des produits de corrosion et en précisant les classifications proposées par F.Rathgen et G.A.Rosenberg, ils ne révisent pas complètement leur démarche initiale basée sur la transformation réversible de la matière. Cette démarche "naturelle" pour des chimistes est très différente de celle contemporaine de G.A.Rosenberg qui aborde le matériau corrodé avec un œil de sculpteur recherchant la trace de l'objet sans transformer chimiquement la matière.

Durant la première moitié du XXe siècle, la démarche initiale de C.G.Fink et C.H.Eldridge fut partagée par de nombreux auteurs qui ne feront pas toujours preuve de la même acuité dans leurs observations ou de la même honnêteté intellectuelle.

Ayant rappelé que la corrosion réduit *"l'œuvre à une masse informe de minerai"*, Umberto Cialdea, professeur de physique et de chimie à Rome, présente les différentes théories de la corrosion notamment la théorie électrochimique car : *"elle a suggéré à Finkener, à F.Rocchi et à C.G.Fink-C.H.Eldridge leurs méthodes de restauration des bronzes antiques"* (Cialdea, U. 1931, p59). Il reprend l'idée de la réversibilité des phénomènes comme base de son principe de restauration : *"La portion de surface métallique corrodée fait ainsi fonction de pôle positif pendant la corrosion : il est donc naturel que, pour retransformer en métal l'incrustation minéralisée, il faille parcourir précisément le chemin contraire. (...) Sur cet objet se redéposera donc, à l'état métallique, le métal qui était passé dans les composés des incrustations"*.

U.Cialdea fait une profession de foi dans la science lorsqu'il écrit : *"L'absence de traités scientifiques relatifs aux méthodes de restauration est due en partie au fait que les techniques rationnelles basées sur les plus récentes découvertes des sciences physiques et chimiques ont remplacé depuis peu d'années seulement les techniques empiriques et inefficaces de caractère purement artistique, et en partie aussi à la difficulté de trouver une méthode scientifique générale pouvant s'appliquer aux innombrables variétés de bronzes et d'incrustations."* (Cialdea, U. 1931, p 61).

U.Cialdea est confiant dans l'existence d'une méthode idéale : *"la méthode idéale de restauration, quand il s'agit de révéler l'objet avec ses inscriptions et ses dessins et d'en retrouver ainsi tous les détails, est celle qui a pour effet la reprécipitation à sa place primitive de tout le métal passé dans les incrustations. Ceci ne peut être obtenu ni par des moyens mécaniques, ni par les acides ou autres dissolvants, qui éliminent la croûte avec tout son contenu métallique. C'est pourquoi je ne citerai que les procédés qui tendent à se rapprocher de la méthode idéale, bien qu'ils soient encore éloignés de la perfection."*. Suit une description des procédés de Rosenberg, Finkener, Krefting, D.A.Rhousopoulos et C.G.Fink. Mais on comprend moins la remarque suivante où il suggère de retirer ensuite le métal réduit : *"Il est recommandable, dans toutes ces méthodes, d'enlever, après la réduction, sinon totalement, du moins en partie, le métal réduit à l'état spongieux"*. Que devient l'objectif de retrouver la matière métallique à sa place primitive ? U.Cialdea ne développe pas cette dernière remarque. U.Cialdea n'évoque pas la surface des objets même lorsqu'il présente le traitement d'une monnaie romaine en bronze dont la description de la corrosion est très succincte.

U.Cialdea évoque ensuite les travaux de F.Rocchi dont il déplore qu'ils n'aient pas été publiés avant sa mort. Il s'émerveille des résultats obtenus : *"Les musées italiens comptent de nombreuses œuvres restaurées par lui, et même plus que restaurées, reconstituées dans leur aspect originel d'une façon qui tient du miracle."*(Cialdea, U. 1931, p 63). Mais il remarque tout de même prudemment que F.Rocchi n'a décrit aucun de ses procédés électrolytiques et qu'il en définissait le principe d'une manière plutôt vague dans un mémoire paru en 1914 : *"Un cycle de détériorations opérant sur ces détériorations mêmes, mais en sens inverse de leur formation historique"*.

Ces considérations générales sur le retour de la matière corrodée à l'état métallique par des moyens électrolytiques, qui devrait s'accompagner d'une redécouverte de la forme d'origine des objets, ont été suivies par plusieurs auteurs dont le plus fantaisiste est sans conteste Giulio Ulivi-Planta qui se présente comme ingénieur et directeur du Laboratoire des Musées royaux d'art et d'histoire de Bruxelles (Ulivi-

Planta, G. 1934). Il reprend les présupposés de U.Cialdea comme introduction à son "système métalliatrique" qui offre un rare mélange de notions tirées de la physique (potentiel, décharge, radiations) et de la chimie (colloïdes), mâtiné d'une goutte d'hygiène médicale (stérilisation). Cet article, abusant d'un vocabulaire pseudo-scientifique et écrit avec un certain talent de camelot, mérite d'être cité comme exemple d'imposture scientifique mais il révèle aussi les présupposés des principes de nettoyage : *"Pourquoi et comment les parcelles infinitésimales de métal passées, par suite de phénomènes divers, dans les couches de terrain voisines de la pièce, arrivent pendant la réversion du processus désintégrateur que nous provoquons en laboratoire, à retourner exactement à leur place primitive, c'est là un phénomène, mystérieux en apparence, que nous tenterons d'éclaircir dans un essai sur les Centres d'élection et que nous publierons dans quelques temps, lorsque certaines expériences, que nous poursuivons encore, auront donné leurs résultats définitifs."* (Ulivi-Planta, G. 1934, p 191).

1.1.e A.Lucas (1924-1932), E.Guislanzoni (1931)

Alfred Lucas est chimiste au département des antiquités en Égypte. Il a beaucoup étudié les techniques de fabrication des objets égyptiens à Louxor ou au Musée du Caire, notamment sur les objets de Toutankhamon. (Lucas, A. 1948). L'édition de 1932 de son manuel sur la préservation des antiquités, consultée ici, est présentée par l'auteur comme largement complétée et reprise par rapport à celle de 1924 (Lucas, A. 1932).

A.Lucas, classe les cas de nettoyage selon l'importance de la corrosion (Lucas, A. 1932, p 87) :

- Traitement préliminaire (*preliminary treatment*) pour les couches non adhérentes ;
- Conservation du film de corrosion lors d'un ternissement (*tarnish*) ; *"a simple tarnish, which usually consists of a thin film of copper sulphide, should be allowed to remain"* ;
- Conservation de la patine d'épaisseur régulière sauf cas de corrosion active (?) mais élimination des patines irrégulières cachant les détails de la forme des objets. Cas d'une légère corrosion (*slight corrosion*) : *"it consists of pleasing thin, hard, smooth patina of a green or blue colour, with sometimes a little red or black and of uniform thickness, which shows no signs of active decomposition, should be allowed to remain, though if the patina is not of uniform thickness but is lumpy and ugly and is hiding some of the details of the shape or design of the object, or is manifestly becoming worse, it should be removed, which may be done as follows"*. Lucas propose ensuite un brossage avec l'emploi de sels de Rochelle ;
- Élimination de la patine en cas de corrosion importante (*considerable corrosion*) : *"In cases of considerable corrosion there can be no doubt that the whole of the patina and corrosion must be removed."* (Lucas, A. 1932, p 90).

A.Lucas a bien sûr remarqué la conservation de la forme de l'objet dans le cas d'une patine mais pas dans le cas d'une corrosion plus importante. Dans ce dernier cas, il souligne que les sels de Rochelle sont inefficaces pour éliminer l'oxyde de cuivre situé sous la couche verte et recommande l'emploi d'une solution diluée froide d'acide sulfurique. Il n'a donc pas observé de conservation des détails de surface sur la couche rouge d'oxyde de cuivre mais il mentionne toutefois que l'emploi d'acide minéraux est critiqué par des personnes qui ne sont pas chimistes : *"... is often condemned by those who are not chemists as «drastic» and productive «pitting», and it is even stated that acid dissolves «some of the metal core» and that it destroys «the details»."* A.Lucas ne commente pas davantage les détails dont parlent les détracteurs de cette méthode. Cette remarque révèle indirectement que certains collègues (archéologues ou restaurateurs ?) étaient conscients de l'intérêt de conserver cette couche d'oxyde ainsi que l'avaient montré C.G.Fink et C.H.Eldridge.

A.Lucas se justifie en expliquant que l'aspect de surface très irrégulier obtenu après nettoyage provient de la corrosion et n'est pas causé par l'acide sulfurique ; ceci est vrai mais révèle qu'il ne soupçonnait pas l'intérêt de ces couches de corrosion : *"The pitting seen after cleaning a much corroded object, has not been caused by the reagent used (unless this is nitric acid) but by the process of corrosion, which leaves the metal pitted and spongy, a condition that only becomes visible after the products of the corrosion have been removed."*

Dans le cas d'une dorure, A.Lucas mentionne que l'acide sulfurique ne doit pas être employé car il dissout l'oxyde de cuivre qui est sous l'or et celui-ci est alors éliminé. La surface est matérialisée par la dorure et sa conservation est bien sûr primordiale mais il n'en tire pas de conclusions dans les cas où la surface n'est pas matérialisée par un placage.

Lorsqu'il aborde le nettoyage, A.Lucas précise qu'il nomme "*cleaning*" le lavage à l'eau des métaux suivi d'un séchage. L'élimination des dépôts durs ou, dans le cas des métaux, des produits de corrosion, est décrit par "*chipping*" qui a le sens de "tailler dans un matériau". Concernant l'aspect final du métal après nettoyage jusqu'au noyau métallique, A.Lucas indique qu'un aspect brillant n'est pas souhaitable, mais il insiste tout de même sur la nécessité d'éliminer toutes les plages d'oxyde de cuivre rouge (Lucas, A. 1932, p 96).

Mais A.Lucas emploie aussi le terme "*cleaning*" pour désigner l'élimination totale des produits de corrosion : "*If the cleaning is incomplete and there is still corrosion left.*" (Lucas, A. 1932, p 105). Plus loin, il discute à nouveau de l'aspect final de l'objet en recommandant de se rapprocher de l'aspect de surface d'origine du métal qui ne devait être ni poli, ni recouvert d'une patine verte : "*The aim in cleaning antique objects should be to restore, as far as possible, the original appearance of the object, which in the case of copper and bronze is neither the brightness of the metal nor the green of artificial patina, but the slightly dull appearance of metal in everyday use.*" (Lucas, A. 1932, p 105). Il ne précise pas sur quoi repose cette assertion. Dans le cas d'objets plus "fragiles" ou ne possédant plus de noyau métallique, il propose d'éliminer la plus grosse partie de la corrosion mais il ne précise pas jusqu'à quel niveau. De même dans le cas des objets en fer, il ne fait aucune remarque sur une stratigraphie de la corrosion, ni sur les problèmes de surface.

Sur les miroirs en bronze à forte teneur en étain, A.Lucas mentionne que la couche d'oxyde peut être enlevée à sec car elle se détache en écaille (*flaking*) et que le poli original peut être retrouvé (Lucas, A. 1932, p 97). La surface dégagée est donc reconnue ici comme la surface d'origine à cause de deux caractères : le profil très régulier (poli) et le clivage qui se produit à l'interface.

L'approche de A.Lucas, très influencée par les mécanismes chimiques comme l'atteste sa réponse sur l'emploi de l'acide sulfurique, ne prend finalement pas en compte le problème de la surface d'origine. Il semble davantage préoccupé du problème de l'aspect d'origine, c'est-à-dire rendre à l'objet archéologique un aspect métallique supposé être celui d'origine.

Les techniques de décapage (*stripping*) proposées par A.Lucas ne résultent pas seulement d'une méconnaissance de la localisation de la surface d'origine mais peuvent avoir été justifiées par le choix de "restaurer" l'objet métallique au sens de revenir à un état originel. Cette approche sera fréquente jusque vers les années 60 où le retour à l'état originel sera alors considéré comme un mythe ; ce qui entraînera un changement d'attitude considérable ainsi que le soulignait R.H.Marijnissen. Dans un ouvrage de 1967 consacré principalement à la conservation des peintures, il précise l'attitude générale vis-à-vis de l'"état primitif" : "*Une restauration est couramment conçue par le restaurateur et appréciée par le public en fonction de ce qu'a dû être l'original. Elle est donc orientée vers ce que l'on appelle l'état primitif. N'entend-on pas régulièrement tel restaurateur se vanter d'avoir eu l'ambition de ramener l'œuvre dans son état primitif. Le tableau dit-on parfois a retrouvé toute sa fraîche et première splendeur tout comme s'il avait été peint la veille. (..) Tout d'abord, qu'entend-on par état primitif ? La définition théorique coule de source : c'est de toute évidence l'état dans lequel se trouvait l'œuvre au moment où l'artiste la considéra comme achevée, ou l'abandonna sans y mettre la dernière main.*" (Marijnissen, R.H. 1967, p 220).

R.H.Marijnissen démontre ensuite que cette quête de l'état primitif est vaine et que cette notion elle-même est une fiction. Mais ce passage montre bien l'importance attachée encore à cette notion dans les années 60. Par la suite, l'impossibilité de retrouver l'état primitif d'une œuvre ou d'un objet sera généralement admise. Mais cette recherche de l'état d'origine persiste et se révèle occasionnellement comme on peut le voir dans les propos d'un archéologue datés de 1988 et rapportés par Mark Norman : "*My only intervention was to insist on the Firka bronzes being cleaned to their original state, a controversial move.*" (Norman, M. 1988).

Cette vision d'un métal "propre" pouvait facilement trouver un écho dans l'imaginaire du public vis à vis de l'antiquité. Dans les films du genre "peplum", l'antiquité apparaît d'une propreté irréprochable : les armes et les cuirasses luisent au soleil et même les combats les plus acharnés n'arrivent pas à les entacher. Cette vision caricaturale sera décalée par rapport à l'attitude des restaurateurs qui commence à changer dans les années 60 (voir le chapitre 2).

La vision d'un métal brillant et propre est étroitement liée à une valeur attribuée au métal selon une hiérarchie que révèlent les remarques d'E. Guislanzoni.

Ettore Guislanzoni, surintendant des Antiquités de Vénétie et Lombardie s'intéresse au nettoyage des objets en fer : *"L'œuvre du restaurateur se borne trop souvent à enlever la couche extérieure de rouille, qui est à l'état pulvérulent et à immerger ensuite la pièce dans des substances huileuses ou grasses. Avec ce procédé imparfait, on a souvent négligé de constater s'il ne restait pas sous la couche d'oxyde, au moins en quelques points, des traces de décoration, il ne faut pas oublier en effet que pour la même période, les objets en fer sont décorés aussi bien que les objets en bronze."* (Guislanzoni 1931, p 61). Cette remarque montre que l'auteur n'avait pas conscience qu'il était possible de retrouver les décors au sein de la couche de rouille. Mais on peut ajouter que les restaurateurs prudents qui travaillaient dans son entourage n'avaient peut-être pas non plus découvert de tels décors et en tout cas E. Guislanzoni n'en avait pas connaissance.

Mais les recommandations de E. Guislanzoni rejoignent une autre préoccupation fondée sur l'aspect dégradant de la rouille : *"Les objets en fer, précisément en raison de l'épaisse couche d'oxyde qui les recouvre, nous apparaissent souvent altérés dans leur contour. C'est pourquoi, on a entrepris dans quelques musées de les débarrasser complètement de leur couche de rouille en les passant d'abord au feu, puis en les plongeant dans une solution légèrement acide et ensuite dans une solution de chaux qui neutralise l'action corrosive de l'acide.(...) Je désire en rester au principe même que j'ai énoncé plus haut, à savoir qu'il est opportun de débarrasser les objets en fer de la couche d'oxyde dont nous les voyons recouverts dans presque tous les musées. On ne comprend pas en effet pourquoi une arme ou un ustensile pré-romain ou romain devrait rester couvert de rouille, tandis que dans les musées médiévaux, il nous est donné d'admirer des armes et des ustensiles dont l'éclat métallique n'est que légèrement voilé par la substance grasse et huileuse qui les protège de la rouille."* E. Guislanzoni n'a donc absolument pas conscience de la conservation possible de la surface d'origine. Il est en revanche très conscient de l'impact de la corrosion sur le jugement de valeur de l'objet. Il fait remarquer fort justement que les objets en fer ne sont pas moins décorés que les objets en bronze et que les objets en fer des différentes périodes présentaient des décors dignes d'intérêt. Mais en éliminant les couches d'oxyde au profit de la surface métallique, sa démarche conduit à faire disparaître les détails de surface et paradoxalement à dévaluer les objets fortement corrodés.

Pour ceux-ci, E. Guislanzoni admet qu'ils posent problème : *"Il faut avant tout s'assurer que le métal dont est formé l'objet n'est pas réduit à un simple noyau informe, ce qui est malheureusement souvent le cas. () Nous savons bien que les objets nettoyés radicalement par le procédé que nous venons d'indiquer offrent un aspect assez désagréable en raison des traces visibles de corrosion, qui de plus ne sont pas également prononcées sur toute la surface de l'objet. Mais nous estimons, malgré cet inconvénient, qu'il faut résolument combattre l'opinion qui prétend qu'un objet en fer doit être présenté avec son revêtement de rouille alors que pour les pièces du Moyen Age, on consent à mettre le métal à nu."* Ce point de vue rencontrera des lecteurs attentifs pour de longues années.

Dans la présentation de principes généraux, H.W. Krieger, conservateur de la section d'ethnologie au Musée National des Etats-Unis, indique également que la rouille doit être enlevée de la surface des objets (Krieger, H.W. 1933, p 178). Aucune considération de surface n'est mentionnée et que ce soit pour le bronze, le fer ou le cuivre et il recommande l'élimination des produits de corrosion par différentes méthodes, mécaniques, chimiques ou électrolytiques.

De même, Mark Norman rapporte que jusqu'aux années 60, le décapage (*stripping*) était de mise dans l'atelier de l'Ashmolean Museum à Oxford (UK) : *"Stripping of copper objects was performed with an almost religious zeal using all methods available."* (Norman, M. 1988, p 13). Il rapporte que ce type

de traitement était également employé dans les années 20 dans de nombreux musées notamment au Fitzwilliam Museum.

1.1.f H.J.Plenderleith et A.Werner (1956-1962), B.C.Champion (1931)

Harold J.Plenderleith fut une personnalité du monde de la conservation durant une carrière exceptionnellement longue qui a débuté en 1924 sous la direction de A.Scott, et s'est prolongée jusque dans les années 80. Il a notamment dirigé le Research Laboratory du British Museum et l'ICCROM dont il a participé à la fondation. Chimiste de formation, il s'intéressa à la conservation de l'ensemble du patrimoine, de l'archéologie à l'architecture en passant par les tableaux. Il publia de nombreux articles dont une liste a été établie par W.A.Oddy (Oddy, W.A. et Winsor, P. 1998).

Son ouvrage principal *"The conservation of antiquities and works of art"* paraît en 1956 et reprend divers travaux déjà publiés de 1934 à 1946, ce qui explique sa place dans le présent chapitre. Il sera traduit en plusieurs langues dont le français en 1966 et une nouvelle édition anglaise voit le jour en 1971 avec la participation de Anthony Werner, chimiste et successeur de H.J.Plenderleith au British Museum. Il est resté pendant plusieurs décennies l'ouvrage de référence en conservation en archéologie. Aucune entrée d'index ne figure à *original surface*, *epidermis*, *skin* mais une entrée renvoie à *surface enrichment*.

Il participa également à l'ouvrage collectif publié pour la première fois par l'UNESCO en 1968 (Plenderleith, H.J. et Torraca, G. 1979). Autres travaux consultés : (Plenderleith, H.J. 1964), (Plenderleith, H.J. 1952), (Plenderleith, H.J. et Organ, R.M. 1953).

Dès l'introduction au chapitre traitant des métaux, H.J.Plenderleith montre l'intérêt et l'importance de la corrosion : *"There are many cases where it will be necessary to treat a corroded object without affecting the patinated surface, which must be retained because it is aesthetically pleasing, and there are other cases when the mineralization cannot be removed because the extent of the corrosion is so great that its removal would seriously endanger the object. Thus the nature and condition of the antiquity must be taken into account in determining what freedom of action exists and to what degree its stability can be assured with the minimum of change"* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p189). H.J.Plenderleith distingue alors deux situations générales selon la vitesse de la corrosion :

- ◆ Des incrustations avec une surface poreuse qui peut retenir des traces de sels (sous entendu des sels solubles) qui peut conduire à une piqûration (*pitting*) et une déformation (*disfigurement*) ;
- ◆ Une corrosion lente et uniforme qui préserve la forme et les décors : *"Where development has been slow and uniform the intricacies of shape and ornament are preserved and the appearance of the object may even be enhanced by the colour and texture of the patina."*(Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 192).

Dans son introduction générale, H.J.Plenderleith présente les procédures de traitement électrochimiques, électrolytiques et mécaniques car il considère qu'elles sont communes à tous les métaux; les procédures chimiques étant ensuite traitées spécifiquement. Le traitement électrochimique des bronzes donné à titre d'exemple consiste à rechercher la surface métallique qui retient les détails des décors : *"In the case of bronzes, the green colour will disappear, and it will be found possible by brushing under a stream of water to remove much of the brown, muddy deposit, revealing a metallic surface upon which are retained any details or ornament."* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 196). Il ne précise pas davantage les conditions de succès de ce traitement et il est évident que ce résultat ne peut être obtenu que si la corrosion est superficielle.

Lorsqu'il aborde en détail les techniques mécaniques, le schéma de principe proposé, constitué d'une couche d'oxyde sur un noyau métallique, ne fait pas allusion à la possibilité de nettoyer sélectivement au sein de la couche d'oxyde (Figure 1.1) (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 205). La remarque sur l'utilisation du brossage (*brushing*) va dans le même sens : *"Where a good solid iron core remains and objects can be dealt with chemically, occasional brushing in a stream of water is essential"*

to eliminate the by-products of the reaction, which tends to adhere to the specimen in the form of a sludge." (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 207).

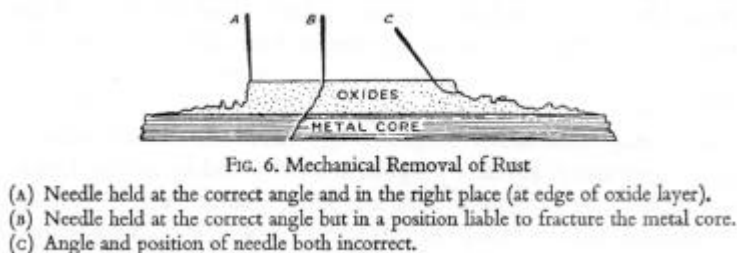


Figure 1.1 Nettoyage mécanique par piquetage (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 205).

L'introduction sur les techniques de nettoyage mécanique (*picking, chipping and scraping, grinding, cutting, brushing, shot-blasting, polishing and burnishing*) est très détaillée mais il ne présente pas les objectifs du nettoyage comme s'ils étaient sous-entendus. Or ces sous-entendus semblent indiquer un nettoyage au niveau du noyau métallique. Dans la suite des chapitres, il ne revient plus sur la problématique du nettoyage mécanique.

Argent

Pour les objets en argent, H.J.Plenderleith reprend la distinction faite en introduction de deux types de corrosion d'après l'apparence de la couche de corrosion externe : "*bulky and unsightly*" ou "*thin uniform*". Il évoque la corrosion sélective du cuivre dans les alliages argent-cuivre ; l'élimination des couches de corrosion vertes (*green incrustation*) révèle le métal sous-jacent enrichi qui conserve la forme d'origine.

La corrosion des objets en argent enfouis dans un sol riche en sels conduit à la formation d'argent corné (*horn silver*). La surface de cette couche peut ou non correspondre à la surface d'origine : "*also deformation may be considerable, owing to the expansion accompanying the change from metal to mineral, but, as it is stable, treatment is only required to improve the appearance of the object, to expose details of ornament, or to recover the original shape of the object.*" (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 220). Mais H.J.Plenderleith ne précise pas où se trouvent les détails de surface, ni la forme d'origine. Ailleurs il fait allusion à une couche formée au-dessus et non au dépend de l'objet : "*Silver objects which are not heavily coated with horn silver respond well to the reduction ...*" (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 197). Cette manière de voir la corrosion comme une couche recouvrant l'objet justifie indirectement le choix de révéler le noyau métallique.

Il indique que la structure des produits de corrosion peut être stratifiée et discontinue et présente une coupe transversale d'une perle creuse en argent corrodé provenant d'Ur dont il détaille la stratification (Figure 1.2). Il décrit le noyau métallique et les deux couches de chlorure d'argent des deux côtés intérieur et extérieur. Il mentionne la présence d'une matière allogène à l'intérieur, provenant probablement du lien en matière organique assemblant les perles à l'origine, et la présence d'une cavité causée par la déformation du noyau métallique à cause de l'expansion de la corrosion.

Mais il ne parle pas précisément des deux couches situées au-dessus du chlorure cuivreux tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, ni de l'interface entre ces couches. Dans le schéma que présente H.J.Plenderleith d'un noyau métallique recouvert par une incrustation, comment ne pas voir dans ce cas que l'incrustation elle-même est composée de deux couches distinctes qui se retrouvent de part et d'autre du noyau métallique ? Et pourquoi évoquer une structure stratifiée et discontinue sans plus de précision (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 231) ?

D'autant que H.J.Plenderleith fait remarquer la présence locale de traces de sels de cuivre et d'une structure veinée du chlorure d'argent précisément à l'interface de la couche de chlorure d'argent et des couches externes. On remarque de plus qu'à cet endroit, le noyau métallique présente une hétérogénéité de forme caractéristique : du côté intérieur une solution de continuité correspondant aux

deux lèvres de la feuille d'argent amincie et enroulée, du côté extérieur une zone de section ovale correspondant au cordon de brasure. Il est fortement probable qu'il s'agit de l'emplacement de la brasure. La brasure faite d'un alliage argent-cuivre afin d'obtenir un point de fusion inférieur s'est corrodée différemment : il y a eu une corrosion sélective du cuivre qui a provoqué la formation locale de sels de cuivre. A cet endroit la couche de chlorure cuivreux semble interrompue. L'ensemble est recouvert par la couche extérieure externe dont H.J.Plenderleith ne mentionne pas la composition mais que l'on peut supposer constituée en partie de chlorure d'argent.

La présence de cette brasure conduit à penser que l'interface entre les deux couches de l'incrustation peut correspondre à la surface d'origine de la perle, mais H.J.Plenderleith n'évoque pas cette possibilité peut-être parce qu'il ne pose pas la question de la conservation possible de la surface d'origine au sein des couches de corrosion.

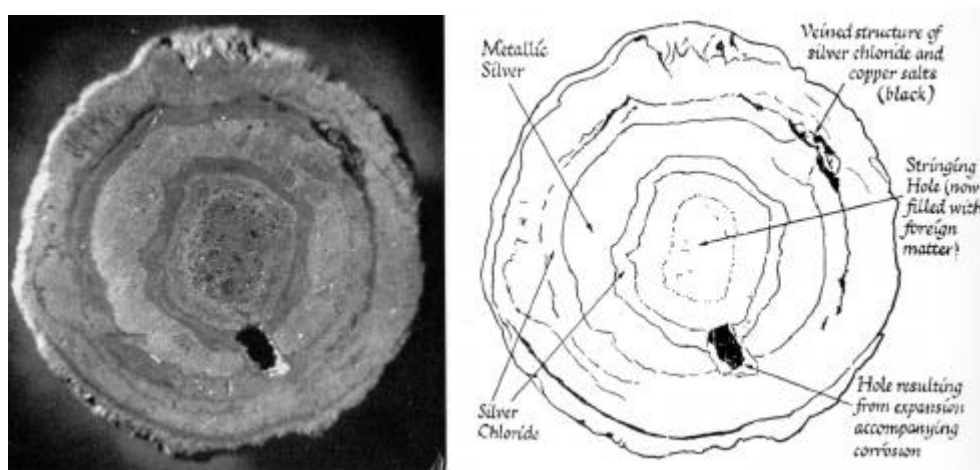


Figure 1.2 Coupe transversale d'une perle creuse en argent corrodé provenant du site d'Ur
(Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, planche 16)

Cette non prise en considération de la surface d'origine se retrouve lorsqu'il précise les choix de techniques de nettoyage.

Si le noyau métallique est trop faible, il préconise la réduction "consolidative", sinon il indique clairement qu'il faut nettoyer jusqu'au noyau métallique. Ceci semble indiquer que l'apparence métallique de l'objet dicte en grande partie les objectifs du traitement selon aussi la quantité du métal subsistant : *"when an objet of high silver content is so heavily corroded that little silver metal remains,..., it may be sufficient to carry out mechanical cleaning to expose surface features, but such treatment will not restore the original appearance of the silver."* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 224). C'est le but de la réduction "consolidative" qui a été appliquée à la lyre d'Ur (voir également R.M.Organ). En abordant le problème des pièces de monnaies en argent, H.J.Plenderleith est encore plus clair : *"Identification of the coins is a primary requirement, and treatment is carried out with a view to making the ornament distinct and the inscription, if any, readable. It is sometimes the case, however, that an inscription is more legible in the corroded state, and for this reason it should be studied before treatment."* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 231). Pourquoi entreprendre un traitement si celui-ci estompe les détails de la surface de la pièce ? Il ne s'agit pas ici de stabiliser la corrosion (pas de corrosion active de l'argent à haut titre) mais bien de retrouver un aspect métallique. Les objectifs étaient les mêmes pour la restauration du bol de St Ninian (*St Ninian hanging bowl*) : *"The conservation of this object presented a problem of peculiar difficulty because its mechanical strength was largely dependent upon the unsightly encrustation of minerals that nevertheless had to be removed because it gave a false impression of the original appearance of the object."* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 239).

Bronze

Dans le cas des bronzes, H.J.Plenderleith présente les traitements essentiellement du point de vue de la corrosion active. Il classe les techniques en 3 groupes selon les objectifs suivants :

1. décapage du noyau métallique (*when incrustation can be sacrificed*) ;
2. conservation de la patine (*when patina or incrustation should be preserved*) ;
3. élimination des dépôts calcaires (*removal of calcareous deposits*).

Dans le premier cas, le problème de la surface d'origine n'est pas abordé mais plutôt celui de l'aspect d'origine : "*when electrochemical or electrolytic methods can be adopted, the objects will be restored to a stable condition and to something resembling their original uncorroded appearance. But it will only be possible to apply such reduction methods when a substantial metallic core remains and when its mechanical strength is beyond doubt.*" (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p249). "*when the incrustation on a bronze object is unsightly, actively corroding, or may be covering inscriptions or concealing decorative details, it will be advisable to "strip" the bronze.*" (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 250). H.J.Plenderleith suppose ici une conservation des détails de surface sur le noyau métallique ; cela est seulement le cas lors d'une corrosion très limitée mais cela est loin d'être le cas le plus fréquent. L'apparence métallique assimilée ici à l'apparence d'origine est un des objectifs du traitement.

Dans le second cas, H.J.Plenderleith rappelle que la stabilisation est rendue très difficile par les couches de corrosion mais n'évoque pas le nettoyage de ces objets : "*More difficult problems are presented by well-patinated bronzes showing bronze disease, by bronzes so extensively mineralized that no solid core of metal remains, and by bronzes in which the decorative features may be completely mineralized.*" (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 252). La notion de patine englobe également les fines couches de corrosion uniforme qui peuvent cacher des détails de surface : "*if the patina is concealing fine ornament*" (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 220). H.J.Plenderleith évoque la présence de décors au sein des couches de corrosion mais ne présente pas les traitements de nettoyage et ne renvoie pas aux méthodes mécaniques.

La surface d'origine n'est pas citée dans un article de 1953 écrit avec Organ (Plenderleith, H.J. et Organ, R.M. 1953), mais la notion est présente : "*The inscription is largely in the oxide layers which must accordingly be preserved and given mechanical strength.*".

Dans le cas d'une dorure, H.J.Plenderleith rappelle qu'une difficulté éventuelle provient de la présence de produits de corrosion sous-jacents. Il évoque les possibles déformations du métal de base dues à la corrosion (*deformation*) en recommandant de se rapprocher le plus possible de la forme d'origine (*original shape*) (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 258). Dans ce cas, la définition du nettoyage est précise et H.J.Plenderleith discute des différentes options, dont les techniques mécaniques, avec beaucoup de précision.

Il effectue la même observation dans le cas de l'argent doré, et met en garde contre l'emploi de réactifs chimiques (ici le sel de Rochelle) lorsque le film d'or se retrouve au-dessus ou au sein des produits de corrosion et juge alors préférable le nettoyage mécanique (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 217). La référence à la dorure comme surface d'origine est sous-entendue.

Il semble que H.J.Plenderleith doute de la possibilité de retrouver la surface d'origine dans les cas où elle n'est pas indiquée par un marqueur aussi visible qu'un placage de surface.

Plomb et étain

Dans le cas des objets en plomb, H.J.Plenderleith discute essentiellement de l'élimination ou de la réduction des produits de corrosion en plomb métallique. En ce qui concerne l'étain, H.J.Plenderleith rapporte les observations faites sur le plat de Hartogs où les inscriptions sont préservées dans les couches de corrosion impliquant donc une consolidation de ces couches et empêchant la réduction des produits de corrosion (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 276). Dans le cas de monnaies frappées en étain, il évoque un mécanisme de corrosion sélective (*debasement*) des couches écrouies de surface qui auraient permis de préserver les inscriptions. H.J.Plenderleith décrit les produits de corrosion d'une monnaie portugaise en étain comme organisés en une structure de bandes (*banded*

structure) entrecoupée de fissures (Plenderleith, H.J. et Organ, R.M. 1953, p 65). Mais il ne précise pas la localisation de la surface d'origine ni pour le plomb, ni pour l'étain.

Fer

Pour les objets en fer, H.J.Plenderleith avertit qu'il s'agit d'un problème très difficile en raison de la complexité des produits de corrosion et des déformations : *"Objects of iron and steel provide some of the most intractable problems for the conservator, because of the variety and complexity of their corrosion products. Iron corrodes easily, the corrosion products are unsightly, and the swelling and deformation of the objects may be severe."* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 281). L'examen d'un objet en fer nécessite l'emploi de la radiographie X, un aimant pour connaître la profondeur de la corrosion et une aiguille pour effectuer un sondage afin de déterminer la présence possible d'un décor au sein des couches de corrosion.

Mais H.J.Plenderleith est peu optimiste sur les possibilités de révéler ces décors : *"When small objects no longer have a metallic core they are very brittle, and as any treatment would be likely to weaken them still further, objects of this category are best left alone. Sometimes interesting ornaments may be hidden in a mass of rust, and can never be revealed by cleaning because of the frailty of the specimen. In such cases photographic evidence may be made available by radiographic methods, using X-rays or radio-isotopes. At other times a little careful work with a needle under a binocular microscope may succeed in revealing something of special interest.... Treatment may be required for any of the following reasons - to reveal the original contours or shape ; to expose ornament existing in the rust, or decorative inlays that are hidden by the incrustation."* (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971). H.J.Plenderleith ne donne pas d'informations complémentaires sur la manière de retrouver la forme d'origine dans la rouille.

Contrairement aux autres métaux, H.J.Plenderleith présente sous forme de tableaux 12 exemples de traitement. Il s'en explique en indiquant qu'il est impossible de donner des indications générales sur le choix des traitements en l'absence d'examen approfondi de l'objet. Ceci montre la connaissance plus limitée du problème du fer et rejoint l'absence d'indications relatives aux autres métaux dans les cas où un noyau métallique est absent. Les exemples de nettoyage mécanique se réfèrent à des objets dont un décor était présent dans la rouille et a donc été recherché. La rouille est donc vu comme une carapace de produits de corrosion au sein duquel il n'est pas possible de découvrir la surface d'origine en l'absence d'un décor constitué d'un autre matériau.

Dans son ouvrage de 1968 avec G.Toracca, il parle d'élimination des couches de corrosion pour les objets ayant encore un noyau métallique. Pour ceux complètement minéralisés, il recommande une consolidation éventuelle mais ne parle pas de nettoyage (Plenderleith, H.J. et Toracca, G. 1979). Aucune information nouvelle n'est apportée dans cet article qui est un condensé de son manuel.

Description de la corrosion

H.J.Plenderleith présente en annexe des tableaux synthétiques de diagnostic conçus comme aide au choix du traitement pour chaque métal. Nous avons rassemblé en un seul tableau les critères de description de la corrosion afin de montrer la hiérarchie des critères (voir Tableau 1.2).

Pour les alliages d'argent, la corrosion est globalement décrite selon la nature et l'épaisseur des couches de corrosion (incrustation) et la quantité de noyau métallique subsistant ainsi que sa répartition. Il n'est pas fait allusion à la surface d'origine. Dans le cas d'une minéralisation complète de l'argent, aucun traitement de nettoyage n'est proposé sauf celui de la réduction consolidative.

Dans le tableau synthétique des alliages de cuivre, le choix du traitement des objets dont la corrosion est stable est déterminé au niveau 3 par une appréciation (subjective) sur l'apparence de l'objet ; ceci cache en fait la reconnaissance d'une patine préservant les détails de surface. Au niveau 4, l'épaisseur des incrustations et la visibilité relative des détails de surface (niveau 5) détermine le choix du traitement. Les choix des traitements sont donc toujours principalement déterminés par l'aspect de la surface visible et peu par la nature de la stratigraphie de la corrosion (seul l'importance du noyau métallique est ici considéré). H.J.Plenderleith a décrit la stratigraphie "standard" des couches de corrosion des alliages de cuivre (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 247) d'une part et d'autre part, il

prend en compte la surface d'origine lorsqu'il oriente les choix de techniques selon la présence des détails de surface. Mais H.J.Plenderleith ne fait pas le lien entre ces deux notions.

Dans ces différents tableaux, l'absence de noyau métallique conduit souvent à ne pratiquer aucun traitement de nettoyage ce qui est dû en partie au but du nettoyage qui est de retrouver le plus souvent le métal, mais également à l'impossibilité de retrouver la surface d'origine dans les couches de corrosion.

	Alliages base argent	Alliages cuivreux	Alliages plomb-étain	Fer et acier
1	Etendue de la corrosion : non corrodé, partiellement corrodé, corrodé	Etendue de la corrosion : non corrodé, corrodé, doré	Etendue de la corrosion : non corrodé, corrodé	Etendue de la corrosion : non corrodé, corrodé, doré
2	Nature et importance de la couche de corrosion (pour les objets corrodés)	Stabilité ou instabilité de la corrosion (pour les objets corrodés)	Résistance mécanique	Stabilité ou instabilité de la corrosion (pour les objets corrodés)
3	Importance et nature du noyau métallique	Apparence (satisfaisante ou non) ou étendue de la corrosion (localisée ou généralisée)	Profondeur de la corrosion (superficielle, profondément) ou stabilité de la corrosion	Apparence (satisfaisante ou non) ou étendue de la corrosion (localisée ou généralisée)
4	Déformation de l'objet	Épaisseur ou morphologie de la corrosion ou des dépôts (incrustations)	idem	Épaisseur ou morphologie de la corrosion ou des dépôts (incrustations)
5		Visibilité relative des décors ou nature des incrustations		Porosité de la rouille ou décoration masquée

Tableau 1.2 Hiérarchie des critères de choix du traitement d'après H.J.Plenderleith (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 242,)

En règle générale, H.J.Plenderleith traite de manière plus approfondie les problèmes de stabilisation ou de remise en forme que ceux de nettoyage dans son manuel. C'est aussi le cas d'autres chimistes ou restaurateurs essentiellement préoccupés par la corrosion active et chez lesquels on ne trouve aucune information sur la surface ou le nettoyage (Huebner, P. 1934), (Brittner, C. 1932), (Sana Ullah, M. 1934), (Marshall, J. 1923).

Chez H.J.Plenderleith, la référence à la surface d'origine est sous-entendue (cas de la dorure par exemple) mais n'est pas traitée en tant que telle. Il fait d'ailleurs parfois référence à la forme d'origine et non à la surface d'origine et ne donne pas d'explications sur ce choix de référence mais l'on peut suggérer deux raisons. Premièrement, une forme est une notion abstraite et l'on peut supposer obtenir une forme après restauration identique à la forme d'origine. En revanche, si l'on considère la surface comme une notion concrète, la surface d'origine ne peut être matériellement retrouvée ; nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la seconde partie de ce mémoire. L'autre explication de ce choix découle de la première : en l'absence de marqueur de la surface d'origine, l'on ne peut pas la retrouver précisément mais on peut rechercher une forme qui corresponde approximativement (mais non précisément) à la forme d'origine.

Il y a une volonté de H.J.Plenderleith de préciser le fonctionnement des techniques de nettoyage tant chimiques, qu'électrochimiques ou mécaniques, ce qui est une nouveauté et un apport important. Mais ce qui nous semble paradoxal est que cet approfondissement des techniques ne soit pas accompagné d'une réflexion sur le choix du nettoyage et sur la définition de la surface à dégager. H.J.Plenderleith

est encore très orienté vers la recherche d'un aspect métallique dans la lignée des auteurs précédents. Il n'y a pas de rupture de ce point de vue et ceci justifie la place de H.J.Plenderleith dans ce premier chapitre.

A la même époque, d'autres restaurateurs observent des cas surprenants de conservation de la surface et de la forme qu'ils tentent de relier à un mécanisme. Dans un article consacré essentiellement au moulage des objets préhistoriques, B.C.Champion, restaurateur et chef de l'atelier technique du Musée des Antiquités Nationales de Saint-Germain-en-Laye, classe les patines formées sur le bronze en deux catégories selon la préservation de la surface (Champion, B.C. 1931).

Dans le premier cas, il décrit la patine des bronzes comme le résultat d'une altération lente qui préserve les détails du poli et du décor des pièces : *"l'oxydation du métal ne modifie pas la surface où l'on retrouve les plus petites rayures du travail de fabrication, la moindre gravure a été conservée, le polissage est encore parfait et les rend semblables à des pièces de jade dont elles ont tout à fait a couleur et l'aspect presque transparent."* La forme et le volume de l'objet étant conservé, il qualifie celles-ci de "patines sans gonflement".

Dans le second cas, la patine est recouverte de *"boursofflures déformantes"*. Selon B.C.Champion, la surface des objets est toujours modifiée par la formation d'une couche superficielle très irrégulière qui détruit les détails. Il parle de foisonnement pour expliquer les perturbations des détails de surface qui sont irrémédiablement perdus.

B.C.Champion présente ensuite l'exemple de poignards et d'une hache du Premier Age du Bronze dont le métal aurait été remplacé par des cristaux de silice (quartz) cimenté par de la calcite et coloré en vert par des traces de cuivre par endroits. B.C.Champion note que la surface de l'objet n'a pas subi la moindre altération de forme et s'interroge sur le mécanisme ayant conduit à cet état : *"Dès les premières observations, j'avais pensé qu'il pouvait y avoir là une métamorphose due à un déplacement chimique, où, atome pour atome, les éléments cuivre et silice se sont remplacés. (...) On peut appliquer sans hésitation le mot de fossilisation, par déplacement chimique des constituants, à ces fragments où nous ne trouvons plus que des éléments siliceux et calcaires, à côté de parties organiques du même objet qui sont à peine altérées (bois et cuir)." (Champion, B.C. 1931).* Il est difficile d'interpréter cette description sans information complémentaire ; l'on pourrait imaginer la présence de composés carbonatés du plomb qui aurait été confondus avec les cristaux de silice et de calcite. Ce qui nous semble important est la reconnaissance par B.C.Champion d'un mécanisme de remplacement d'un matériau par un autre sans modification de la forme que ce soit pour les patines sans gonflement ou pour ces derniers objets. Ce point sera étudié plus en détail par R.J.Gettens une décennie plus tard.

1. 2 Un intérêt nouveau pour la corrosion des métaux anciens

1.2.a R.J.Gettens (1932-1971)

Rutherford J.Gettens, chimiste et métallurgiste, effectua de nombreuses études à la Freer Gallery of Art, Washington DC, sur les techniques de fabrication des bronzes chinois. Confronté aux problèmes de leur conservation et de la détermination de l'authenticité, il s'intéressa à la corrosion des métaux et particulièrement des bronzes. La publication de ses travaux s'échelonne des années 30 jusqu'aux années 70 ; ils constituent une référence en matière de corrosion des métaux anciens. Bibliographie consultée : (Gettens, R.J. 1933; Gettens, Rutherford J. 1964), (Gettens, R.J. et Frondel, C. 1955), (Gettens, R.J. 1969), (Gettens, R.J. 1965).

Disposant de moyens d'analyse physique en plein développement durant cette période, R.J.Gettens compare les produits minéraux provenant des produits de corrosion avec les minéraux naturels comme dans son étude de la chalconatronite (Gettens, R.J. et Frondel, C. 1955). La diffraction des rayons X était déjà employée avant 1940 alors que l'emploi de la fluorescence des rayons X ne sera appliquée aux métaux anciens qu'après 1945 (Gettens, R.J. 1964, p 3).

R.J.Gettens distingue la notion de produits de corrosion (*corrosion products* : *"fairly pure layered crystalline deposits that form on the metal surface"*) de celle de *"mineral alteration products"* qui

se réfère à des mélanges indéfinis sans structure particulière (Gettens, R.J. 1964), sur la base d'une comparaison avec les minerais (Gettens, R.J. 1961, p 89). Il apporte une rigueur dans la description des produits de corrosion par l'emploi d'une terminologie tirée de la minéralogie.

R.J.Gettens s'intéresse de près à la stratigraphie de la corrosion et distingue, ici à propos d'un bronze chinois (Gettens, R.J. 1969, p 127) :

- Zone irrégulière de métal sain (*irregular areas of uncorroded metal*) ;
- Zone intermédiaire partiellement minéralisée (*intermediate partially mineralized zone*) ;
- Zone complètement minéralisée (*outer completely mineralized zone or corrosion crust*).

Les deux dernières ont une structure stratifiée (*layered structure*). Elles sont bien illustrées par les Figure 1.3 et Figure 1.4.

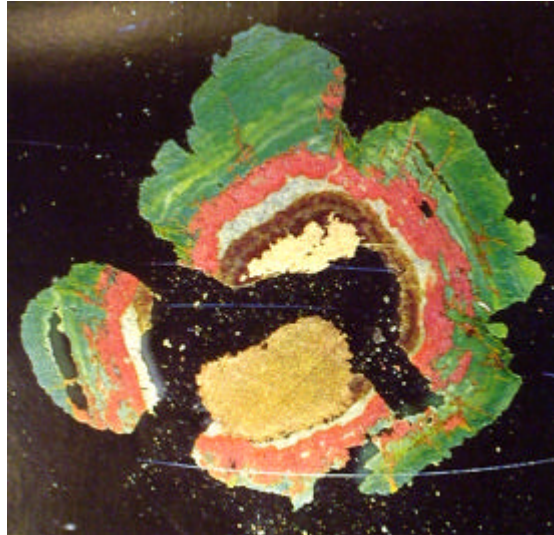


Figure 1.3 Coupe transversale de la pointe d'un clou en cuivre provenant de Nuzi (Iraq) datant du milieu du second millénaire av. J.-C. Au centre, le noyau métallique jaune ; puis une zone de bandes brunes ou noires attribuées à la présence d'argent ou de fer et de chlorure cuivreux (nantokite) ; au delà une couche blanche de chlorure cuivreux ; puis une couche rouge d'oxyde cuivreux (cuprite) ; puis une couche externe d'hydroxychlorure de cuivre (atacamite). L'objet s'est fragmenté durant la préparation de la coupe métallographique (Gettens, R.J. 1970, p 71).



Figure 1.4. Coupe longitudinale d'une fibule en bronze de Gordion (Anatolie, Turquie) datant du VIIIe au VIe siècle av. J.-C.. La corrosion est irrégulière. Proche du noyau métallique, une

couche de chlorure cuivreux, puis une couche rouge de cuprite et une couche verte d'atacamite
(Gettens, R.J. 1970, p 72).

Il propose également une définition du mot patine : "*the term "patina" is applied to thin corrosion films which give evidence of age and long use.*". Il insiste sur l'intérêt esthétique et sur l'indication d'ancienneté apportés par la patine. Cette indication n'est pas seulement subjective puisque R.J.Gettens s'intéressera de près aux preuves d'authenticité que peut apporter l'étude de la corrosion, notamment dans le cas des vases chinois conservés à la Freer Gallery of Art (Gettens, R.J. 1969). « *Patina, however, is a good term even if it implies artistic enhancement by corrosion, which is not always the case. It connotes not merely a specific color but also a continuous surface layer of measurable thickness.* » (Gettens, R.J. 1969, p171). La patine est alors associée à une couche de corrosion uniforme. Malgré ses dénégations, R.J.Gettens réserve le mot de patine aux couches apportant une valeur esthétique car il n'emploie pas ce mot pour les couches fines et régulières de la corrosion du plomb ou de l'argent.

Lorsque la corrosion ne présente pas d'intérêt esthétique, il emploie le terme de "corrosion crust" que l'on peut alors traduire par concrétions. Mais dans ses derniers articles, il distingue une patine noble (*noble patina*) et une patine "laide" (*vile patina*) (Gettens, R.J. 1970, p 58). Ces définitions se rapportent aussi à un jugement esthétique et R.J.Gettens ne définit pas plus précisément ces deux notions.

Mais il attire l'attention sur l'intérêt que présentent les produits de corrosion à une époque où le nettoyage ou la transformation radicale des produits de corrosion était en vigueur. : "*For these many reasons (i.e. obscuring details of decoration, etc.), and with the hope that they can be returned to a semblance of their original condition, there is often an urge to clean metal objects immediately after excavation from soil or sea or even after they have been stored or displayed in museums. Herein lie certain dangers and opportunity for oversight. I am not so much concerned here with harm to the object or with acts of malpractice as I am with the possible loss of historical and scientific evidence, which may be contained or concealed by ugly corrosion crusts. In these mineral crusts may be evidence of metal composition, of age and even of place of origin. They may serve as natural protective coatings for less stable compounds beneath. For these many reasons corrosion crusts should be carefully examined and identified by an expert before they are scraped or dissolved away by a technician and thrown into a waste jar or sink.*" (Gettens, R.J. 1961, p 89).

Le ton de ce passage nous indique qu'une polémique devait exister concernant l'élimination ou non des produits de corrosion. R.J.Gettens rappelle tout l'intérêt de ceux-ci mais ne mentionne pas la surface d'origine ou la surface primitive des objets. Il s'intéresse plus à la matière qu'à la forme de l'objet. Les produits de corrosion peuvent apporter des informations sur la composition du métal, le milieu d'enfouissement de l'objet, la datation de l'objet ou apporter une protection contre la poursuite de la corrosion. Mais aucune allusion n'est faite concernant la forme d'origine. C'est aussi à une excursion minéralogique que R.J.Gettens convie le lecteur lorsqu'il parle de paysage minéral : les produits de corrosion sont aussi vus comme une curiosité et une source de découverte de nouvelles espèces minérales.

Dans le cas de la patine de bronzes à haute teneur en étain qu'il appelle "*water patina*" (*smooth, gray-green patina of almost eggshell quality sometimes called water-patina.*), il parle de "*pseudomorphic substitution*" de la cassitérite qui remplace les atomes de cuivre dissous dans le milieu lors de la corrosion mais il n'en tire pas de remarques sur la surface d'origine : "*It appears that under certain conditions of soil contact the copper is dissolved away from the surface of the bronze and the copper is replaced atom by atom without volume change by stannic oxide. This phenomenon is practically identical with the pseudomorphic substitution of elements in minerals.*" (Gettens, R.J. 1964, p 16). R.J.Gettens emploie également le terme de pseudomorphic replacement : "*The pseudomorphic replacement of the surface of high tin bronze with tin oxide*" (Gettens, R.J. 1969, p 189).

Le cuivre est dissous et transporté hors de la surface où il peut se redéposer, précipiter, en carbonates de cuivre qui se clivent facilement. Lors de la formation de cette patine, le front de corrosion est

parallèle à la surface et non intergranulaire comme c'est le cas avec des chlorures. Souvent, la cuprite est absente. L'oxyde d'étain reste exactement là où il s'est formé. Sur certains vases, la couche d'oxyde d'étain est profonde et forme une sorte de coquille sur la surface jusqu'à une épaisseur d'un millimètre et parfois plus jusqu'à remplacement total pour de petits objets. Les miroirs en bronze gardent leur poli d'origine même lorsqu'ils sont profondément corrodés.

Dans ce cas, les propriétés physiques de la surface sont peu changées : *"Another interesting feature is that the oxide of tin forms from a tin-rich phase in the alloy without apparent increase in volume, which results that the original surface is unmarred and unblemished ; and because the tin oxide replacement is hard and compact, the surface of an ancient bronze, even though deeply altered to a depth of 1 mm or more, is still lustrous."* (Gettens, R.J. 1970, p 60). R.J.Gettens situe la surface d'origine sur la surface visible.

Le même phénomène a été remarqué par R.J.Gettens sur les restes organiques qu'il rapproche cette fois de la fossilisation (*fossil impressions of organic materials, fossil fabric impression*) (Gettens, R.J. 1969, p 192).

En raison des phénomènes de décuprification et de transfert de cations au sein des couches de corrosion, R.J.Gettens constate que la surface d'origine est souvent conservée dans la couche de cuprite des objets en alliages de cuivre : *"Bronze converted internally to cuprite is brittle and easily shattered. One interesting point : in the transformation of copper to cuprite the calculated volume increase is nearly 1:2. In spite of this substantial theoretical volume increase, the original shape of fairly heavily corroded bronze object is often well retained in the cuprite layer. The increase of volume appears to be accommodated by transfer of copper from within to outside the original surface, where some of the copper is deposited as low density basic salts."* (Gettens, R.J. 1970, p 59). R.J.Gettens situe la surface d'origine sur ou au sein de la couche de cuprite.

Dans son étude des bronzes chinois, il propose un mécanisme de la corrosion en relation avec la conservation de la surface d'origine (Gettens, R.J. 1969, p 130) : *«The mineral that is formed first completely fills up the space formerly occupied by the removed metal, and so preserves a record of its shape. The arrangement and sequence of the residual products as they most commonly appear in deeply corroded bronzes suggests that a localized electrolytic process causes the alpha bronze to be replaced with porous metallic copper mixed with tin oxide while the cavities left by shrinkage or by removal of lead provide a place for the deposition of elemental copper. In time (beginning the outer parts of the castings where more oxygen are available), the copper is converted to relatively solid cuprite (still with tin oxide mechanically incorporated in it) and finally the cuprite reacts with carbonic acid to form malachite, which is a stable mineral and undergoes no further change. Because the corrosion products minerals occupy considerably more space than the metal from which they form, some of the copper ions that are formed at the metal interface diffuse or flow in solution through capillary channels until they find space outside the original surface of the bronze where they can form crystalline malachite. This is fortunate, for this external layer is relatively soft and friable, and can be removed to reveal the original surface of the bronze.»*.

R.J.Gettens indique que l'interface entre la cuprite et la malachite correspond à la surface d'origine et que les produits de corrosion de la couche externe sont friables. D'après R.J.Gettens, un clivage se produit facilement entre la couche de cuprite et les couches de carbonates (Gettens, R.J. 1969, p 182).

La notion de surface d'origine apparaît dans les remarques de R.J.Gettens à partir de 1969 mais il ne précise pas cette notion qui est absente de ses articles précédents portant sur le même sujet. Il cherche ici à expliquer ce phénomène à partir des mécanismes de corrosion. Mais, il souligne en conclusion qu'outre les intérêts déjà mentionnés de l'étude des produits de corrosion, celle-ci contribue à choisir une méthode rationnelle de nettoyage : *"Lastly, knowledge of the kind and character of corrosion products on an object is necessary for choosing a rational method of conservation and cleaning."* (Gettens, R.J. 1970, p 64). Le nettoyage peut avoir deux sens comprenant la stabilisation de la corrosion (par l'élimination des chlorures) et l'élimination sélective de certaines couches de corrosion en vue de retrouver la forme d'origine.

Lorsqu'il aborde les objets en fer, il souligne le manque d'intérêt qu'ils suscitent : *"Iron rust is so common and held in such disfavour that it is quickly removed if the object which bears it is of any interest."* (Gettens, R.J. 1961, p92). Le pessimisme est même de rigueur sur l'évolution de cette connaissance : *"There is little doubt that even the familiar and well studied field of iron corrosion could be further examined with benefit to archaeology."* R.J.Gettens n'a pas étudié d'objets en fer de manière aussi fine que ses travaux sur les bronzes et il renvoie au livre de H.J.Plenderleith en indiquant que la présence de magnétite est probablement assez fréquente.

Il rappelle le mécanisme différent de la corrosion du fer (Gettens, R.J. 1969, p 130) et en tire la conclusion que la surface est détruite complètement : *"With iron, however, the corrosion products expand in situ with sufficient force to destroy the surface completely"*. Cette conclusion va influencer durablement l'attitude de tous ceux qui auront à s'occuper des objets en fer que ce soit les archéologues ou les conservateurs-restaurateurs.

R.J.Gettens apporte une vision nouvelle de la corrosion. S'appuyant sur de nouvelles techniques d'analyses, il développe une méthode d'observation des métaux anciens accompagnée d'une terminologie. La nouveauté de la démarche de R.J.Gettens est la prise en compte de la topographie de la corrosion. La stratigraphie de la corrosion a désormais une grande importance dans la recherche d'un mécanisme de corrosion. Ce qui amène R.J.Gettens à dissocier certains mécanismes selon le déplacement ou non des ions métalliques et à parler du remplacement pseudomorphique. Sans approfondir lui-même les conséquences que ses recherches ont sur le problème du nettoyage, il ouvre la voie à une reconnaissance de la limite de la surface d'origine au sein de la corrosion.

1.2.b E.R.Caley (1930-1965)

Earle R.Caley, professeur de chimie à l'Université d'état de l'Ohio, travailla essentiellement sur l'analyse des métaux anciens. Il fut amené à intervenir en conservation-restauration, notamment sur les plombs lors de fouilles sur l'Agora d'Athènes en 1937 (Caley, E.R. 1955). Bibliographie consultée : (Caley, E.R. 1955), (Caley, E.R. 1964), (Caley, E.R. 1965).

Dans son article de 1955, E.R.Caley présente une nouvelle technique de nettoyage du plomb mais il ne fait aucune référence à la surface d'origine (Caley, E.R. 1955). Il discute des réactions possibles entre les produits de corrosion de plomb et les acides et complexants proposés ; le but du nettoyage étant d'éliminer les produits de corrosion jusqu'à la surface du métal subsistant. Sa conclusion est sans ambiguïté sur ce point et révèle qu'il n'envisageait pas de rechercher les détails de surface parmi les produits de corrosion : *"In general, objects treated by this method have a very satisfactory appearance after treatment. The sharpness of design varies, of course, with the degree of corrosion. The design on objects that are slightly corroded is usually sharp and complete, that on objects moderately corroded, less sharp with loss of some details, and on objects severely corroded, vague and incomplete. ... Neither this method nor any other method known to the author is successful for the cleaning of severely corroded lead objects."* (Caley, E.R. 1955, p 53).

Dans son livre sur l'analyse des métaux, E.R.Caley propose une description de la corrosion afin de préciser l'état général de l'objet lors de l'analyse du métal et de préciser alors les conditions de prélèvement du métal analysé. Davantage préoccupé de la nature du métal que de la corrosion, E.R.Caley participe néanmoins à un développement de l'étude métallurgique des métaux anciens qui amène un nouveau regard sur le métal corrodé.

Chapitre 2 Le développement de la conservation-restauration (vers 1950 - vers 1985) : la conceptualisation de la surface d'origine

2. 1 A la découverte des produits de corrosion

2.1.a A.France-Lanord (1942-1990)

Albert France-Lanord a été avec Edouard Salin l'un des fondateurs du Laboratoire d'Archéologie des Métaux de Nancy qu'il a dirigé durant les années 50 à 70, et a beaucoup contribué au développement de la conservation des métaux en France. Conservateur du Musée Lorrain, on lui doit aussi la première traduction française de "De re metallica" d'Agricola.

"La conservation des antiquités métalliques" constitue l'ouvrage le plus complet qu'ait réalisé A.France-Lanord (France-Lanord, A. 1965a). Même s'il s'en défend en introduction, ce livre, non publié mais largement diffusé, constitue un manuel décrivant les principaux aspects de la conservation-restauration. A.France-Lanord traite également des questions de déontologie en regrettant l'absence de schémas théoriques pour les métaux à l'instar de ceux développés pour la peinture. La bibliographie consultée a été publiée de 1942 à 1990 (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943, 1946; France-Lanord, A. 1949, 1952, 1960, 1961b, a, c, 1962, 1963, 1964a, b, 1965b, a, 1969b, a, 1973, 1977; France-Lanord, A. et Laumon, A. 1977; Fleury, M. et France-Lanord, A. 1979; France-Lanord, A. 1979, 1980, 1982c, a, b, 1983, 1985, 1991).

L'étude de E.Salin et A.France-Lanord sur le fer mérovingien est l'une des premières études archéologiques de grande ampleur effectuée en France avec un traitement de conservation-restauration systématique du matériel (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943). Sous l'impulsion initiale d'Edouard Salin, A.France-Lanord a été l'initiateur de la restauration des objets métalliques en France. Dans cette étude, la méthode est présentée incluant les travaux de conservation-restauration, la radiographie X, les analyses métallurgiques et bien sûr l'étude archéologique des objets. L'un des objectifs du traitement est alors de "*rendre, autant que faire se peut, leur forme initiale, c'est à dire leurs contours et leur épaisseur avant oxydation.*" (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943, p 12).

A.France-Lanord souligne l'importance de l'évaluation de l'état d'altération dans l'étude archéologique de ces poignards du Luristan datant du début du premier millénaire av. J.C. "*Les conditions de conservation, partielles ou totales, (...) sont telles qu'elles permettent la description exacte de ces armes telles qu'elles existaient à l'origine.*" (France-Lanord, A. 1969a, p 76).

On ne peut conclure à partir de ces formulations s'il s'agit de la forme après fabrication ou lors de l'abandon.

Dans un article de 1961 sur la situation de la conservation des antiquités métalliques en France, A.France-Lanord réclame l'établissement d'un vocabulaire précis et normalisé pour la description de la corrosion et de l'état de conservation (France-Lanord, A. 1961b). Il est donc intéressant d'aborder sa terminologie d'autant qu'elle est liée à la notion de surface.

Dans les premiers travaux la notion de surface est définie par la patine et A.France-Lanord insiste sur l'importance de sa conservation : "*Dans certains pays, depuis quelques années, on a eu tendance à sacrifier délibérément la patine pour conserver ces bronzes. Ce traitement par trop énergique a l'inconvénient de détruire irrévocablement la surface de l'objet en lui enlevant presque tout son intérêt.*" (France-Lanord, A. 1952, p 421). Il se démarque ici du point de A.Lucas notamment.

A.France-Lanord définit la patine noble comme "*une patine brillante et épaisse qui n'a pas déformé l'objet lui-même, et qui au contraire garde intacte toute sa surface.*" (France-Lanord, A. 1952, p 419). Il l'oppose au cas le plus courant où "*l'aspect extérieur présente des boursouflures, des efflorescences, des parties pulvérulentes, des zones de soulèvement de la patine.*". Ici A.France-Lanord évoque le soulèvement de la patine sans s'étendre plus sur cet aspect.

Puis il décrit deux classes de patine : "*dans la première, la patine s'est développée à l'extérieur de la surface primitive de l'objet : les sels de cuivre se sont répandus dans le sol environnant en*

formant une croûte parfois épaisse de plusieurs millimètres en dessous de laquelle, l'objet est à peu près intact." A.France-Lanord désigne la patine comme les produits de corrosion qui contiennent la surface de l'objet. Le développement de la patine donne naissance à une croûte qui masque la surface. Durant l'enfouissement, le qualificatif de primitif semble appliqué à la surface de l'objet avant l'enfouissement sans précision.

A.France-Lanord indique que les coupes transversales de la corrosion permettent d'identifier l'épiderme. Les indices liés aux produits de corrosion sont flous (France-Lanord, A. 1977, p 10) : *"There can be on top of the skin, oxides, carbonates etc., to be removed. We must also remove all sand mixed in with the corrosion products.(..) Sometimes, the skin is between 2 layers of corrosion. (..) Sometimes, the skin is difficult to locate, it is hidden by corrosion products. Then it must be cleaned by mechanical scratching."* Mais A.France-Lanord précise que la présence de grains de sable constitue un indice des produits de corrosion qu'il faut éliminer.

A.France-Lanord propose de distinguer deux types de produits de corrosion (France-Lanord, A. 1977, p 13) : *"1. Inside skin-belongs to the object, 2. Outside skin-belongs to the soil and the original skin."* Il parle ensuite d'*"external corrosion products"*. Il reprend cette distinction dans son livre bilingue anglais/français (France-Lanord, A. 1980, p 41) : *uncorroded metal / métal non corrodé, internal corrosion/corrosion interne, original surface/surface originale, external corrosion/corrosion externe.*

De même, il distingue une zone intermédiaire entre la patine et le métal : *"Dans la seconde classe, la surface primitive de l'objet est apparente, les sections montrent que la corrosion pénètre à l'intérieur du métal parfois très profondément, en cheminant entre les cristaux métalliques. Deux zones sont à considérer : vers l'extérieur, une zone minéralisée, stable, qui forme la patine proprement dite, inaltérable à l'air, parce que les oxydes ont subi une transformation du fait du milieu environnant qui les a amenés à un état d'équilibre ; vers l'intérieur, entre la patine et le métal, une zone en cours de transformation et par conséquent totalement instable. C'est cette zone qui est responsable des difficultés de conservation de certains bronzes."* (France-Lanord, A. 1952, p 421).

"Dans la même classe, on peut ranger également les bronzes à patine pulvérulente. Sous une très mince couche qui garde la forme de la surface de l'objet, la patine est décomposée et devient pulvérulente : finalement toute la patine tombe et le métal apparaît à nu. L'objet perd ainsi toute sa forme." A.France-Lanord insiste sur le rôle de la patine dans la conservation de la forme de l'objet. Les préoccupations de l'archéologue sont toujours présentes et montre les conséquences de la corrosion active sur l'intérêt de l'objet. Cette attitude rompt avec celle impliquant l'élimination des couches de corrosion pour stabiliser la corrosion.

A.France-Lanord pose le problème de la stabilisation de la corrosion des bronzes (et donc de l'élimination des chlorures) en tenant compte du problème de l'épiderme : *" Nous les éliminerons (les chlorures) par des lavages et des rinçages, mais je vous précise tout de suite et ceci est important, qu'il n'y a pas jusqu'à présent de méthode qui permette d'éliminer totalement les chlorures sans risquer de détériorer la couche minéralisée qui est à l'extérieur de ces chlorures, or nous avons défini que nous devons conserver cette couche minéralisée puisque c'est elle qui était la surface de l'objet."* (France-Lanord, A. 1965a, p 55).

A.France-Lanord assimile ici la patine à la surface de l'objet. Les maladies dont sont sujets les objets sont décrites à l'aide d'un vocabulaire tiré de celui des affections de la peau suivant l'exemple de G.A.Rosenberg dont il apprécie les travaux. A.France-Lanord propose même une technique de "thermo-cautérisation" pour "griller" les chlorures au fond des piqûres.

Il intègre la notion d'épiderme dans la discussion sur la stabilisation de la corrosion en précisant que l'électrolyse qu'il considère comme une bonne technique de stabilisation ne doit pas être employée dans certains cas car elle risque d'altérer l'épiderme de l'objet (France-Lanord, A. 1965a, p 10). Nous sommes loin de certaines considérations exposées par C.G.Fink notamment.

Après avoir employé "surface primitive", A.France-Lanord propose à partir des années 60 "épiderme". Il propose alors de remplacer la notion imprécise de "patine" par celle d'"épiderme" : *"Tout ce qui est extérieur à ce qui fût la surface primitive doit être enlevé, tout ce qui est en-dessous doit être*

maintenu. La règle est simple, elle permet de mieux préciser la notion de patine. Ce terme est souvent employé à tort et à travers. Il ne devrait concerner que les bronzes exposés à l'air et dont la surface se couvre naturellement d'une croûte verte de sulfures et de carbonates, ou encore les altérations superficielles de la surface des métaux servant à accentuer les reliefs. Conserver la patine ne signifie donc rien de très défini. En revanche, on conservera l'épiderme qu'il est parfois possible de retrouver admirablement minéralisé sous une croûte d'oxydes." (France-Lanord, A. 1964b, p 5), définition reprise dans les mêmes termes dans (France-Lanord, A. 1965b, p 11) et (France-Lanord, A. 1965a, p VI).

A.France-Lanord définit ainsi le but du nettoyage en le dissociant de la notion de patine et en inventant celle d'épiderme correspondant à la surface primitive. "Croûte" désigne alors ce qui est au-dessus de cet épiderme ; il peut être rapproché de l'emploi de "*crust*" chez R.M.Organ. Dans un cours donné en anglais en 1977 (France-Lanord, A. 1977), A.France-Lanord rappelle à nouveau que le terme patine (*patina*) doit être remplacé par le concept de peau (*skin*) ou de surface primitive (*primitive surface*). A.France-Lanord emploie également le terme de "surface initiale" (France-Lanord, A. 1965a, p 20, 50) ou de "peau" comme équivalent à épiderme (France-Lanord, A. 1965a, p22), et enfin dans ses dernières publications "surface originale" (France-Lanord, A. 1980) (Figure 2.1).

A.France-Lanord rappelle ainsi les objectifs des traitements : "*We do not want to preserve the soil or its corrosion product. We must preserve the original significance of the object. The most important thing is to preserve the message. The matter may have been destroyed, but we try to preserve the form of the object. If the object is in good condition, matter is already preserved, if not, it is too late ; we can only preserve it against further decay so the message will not get lost. The damage has been done against the matter. This preservation of message is a team effort. Scientist can discover the skin - separation between 2 types of corrosion products. Art historian can discover the message - original context of object. They must work together as the treatment can depend on the message to be relayed when people look at the object in the future.*" (France-Lanord, A. 1977, p 13). Dans ce passage, il précise que pour lui, le but du nettoyage est de retrouver la forme de l'objet pour permettre son étude. Bien que la matière soit transformée, certaines informations peuvent encore être retrouvées par son traitement. La phrase précisant que l'altération concerne la matière rappelle la phrase de Cesare Brandi dans sa théorie de la restauration : "*on ne restaure que la matière de l'œuvre d'art*". A.France-Lanord connaissait les ouvrages de C.Brandi puisqu'il le cite dans son manuel qui date de l'époque de la première édition de l'ouvrage de C.Brandi. Ici, il cherche à distinguer ce qui est du ressort du traitement de la matière par le scientifique de l'interprétation qui est du ressort de l'historien d'art (on remarque l'absence du restaurateur). C'est une évolution remarquable dans la méthode par rapport à son manuel de 1965 ; il cherche ici à dissocier le traitement de la source d'information et son interprétation.

En 1963, A.France-Lanord introduit le terme de gangue ou de gangue minérale pour désigner les couches de corrosion (France-Lanord, A. 1963, p114). Il définit la gangue comme "*l'ensemble des produits, qui provient de la transformation du métal en oxyde par intervention du milieu extérieur.*", et la met en parallèle avec la patine et la rouille (France-Lanord, A. 1965a, p 19). Il oppose ici patine et rouille à l'instar de Rosenberg dont il qualifie la publication de 1917 de meilleur ouvrage jamais surpassé depuis et dont il réclame la réédition.

Mais A.France-Lanord insiste sur l'importance première de la notion d'épiderme, dont il revendique la paternité, par rapport aux techniques de nettoyage : "*Il est évident que tout travail de restauration peut à un moment ou à un autre revêtir un certain aspect artisanal parce que tout ne peut pas se faire par la seule intervention de bains ou de radiations et parce que, l'objet ancien étant le produit d'une fabrication artisanale, sa restauration subit nécessairement les mêmes cheminements. Que de bronzes ont été plus ou moins totalement défigurés parce que certains laboratoires ont systématiquement pratiqué des électrolyses abusives qui étaient cependant "scientifiquement valables" ! Des notions telles que la définition de l'épiderme d'un objet au lieu de la patine, que la réversibilité des traitements de restauration et de conservation, ont été en premier définies à Nancy et se sont peu à peu imposées.*" (France-Lanord, A. 1973, p 15). Le travail de restauration (sous-entendu les traitements mécaniques) sont qualifiés de pratique "artisanale" par

opposition aux traitements par bains ou même employant des radiations (de quel travail de restauration s'agit-il ici ? des radiographies X ?). Par ce propos, A.France-Lanord suggère que les techniques de nettoyage sont liées à la technique de fabrication de l'objet. Il met peut-être ici en opposition l'état de surface irrégulier résultant d'un traitement mécanique et l'état de surface résultant d'un traitement par bain. Mais ne faudrait-il pas poser le problème en fonction de la nature des altérations ? Quelles différences y aurait-il alors entre les états altérations d'une bielle rouillée de Traction Avant Citroën et d'une épée rouillée mérovingienne pour justifier cette assertion ? Tout en dénonçant des traitements "scientifiquement valables", il ne montre pas vraiment les raisons de l'inadéquation de ces traitements. Une des raisons serait pourtant l'existence et la localisation de l'épiderme.

Étant un initiateur d'une approche raisonnée de la conservation et d'une application de principes scientifiques à la conservation, A.France-Lanord renouvelle sa mise en garde contre une approche purement chimique des objets : *"Les traitements et les soins que l'on applique dans les laboratoires doivent rendre à l'objet, autant que cela se peut, sa signification. En outre, ils doivent ralentir le processus de destruction et assurer la survie de l'objet. Ceci est possible au moyen de traitements qui sont de plus en plus confiés à des scientifiques, ou à des personnes qui, frappées de l'apparente rigueur des opérations scientifiques, ont tendance à ne plus considérer que cet aspect de la conservation. Au fur et à mesure que se répandent les bons principes en matière de conservation scientifique, il faut rappeler que l'œuvre d'art ne se compose pas que de matière, et que le "reste" doit aussi être pris en considération."* (France-Lanord, A. 1965a), remarque très importante et justifiée lorsque l'on considère les présupposés des traitements exposés par C.G.Fink et surtout par ses successeurs.

Il préconise l'emploi quasi-systématique de la radiographie X afin de découvrir tant la structure interne des objets, que ce qui les entoure. Il est l'un des premiers à encourager des campagnes de radiographie sur des collections, pratique qui ne pourra se développer que progressivement en raison de la faible disponibilité des appareils à rayons X.

Dans la présentation de la corrosion, il distingue deux mécanismes généraux de corrosion que ce soit pour le fer ou le bronze (France-Lanord, A. 1965a, p 19) : les échanges d'ions métalliques entre le milieu et le métal peuvent se produire au détriment du milieu dans lequel l'objet était plongé ou au détriment de l'objet lui-même.

Dans le premier cas, cela peut entraîner autour de l'objet la formation d'une zone de produits minéraux qui résulte de la combinaison entre le métal et le sol. Le métal qui était en contact avec le sol a subi des transformations. Dans le deuxième cas, l'échange se fait dans le sens du milieu vers l'objet et ce qui est alors transformé est la partie extérieure de l'objet ; la minéralisation du métal va vers l'intérieur de l'objet. A.France-Lanord précise immédiatement l'importance de la situation de l'épiderme dans ces deux cas : *"Ce qui importe pour nous, nous l'avons vu, c'est de conserver l'épiderme de l'objet. Cet épiderme, c'est sa surface primitive. Nous voyons, dans les deux cas, le problème totalement différent. Dans le premier cas, l'opération est un nettoyage qui consiste à enlever tout ce qui est extérieur à l'objet, à la surface initiale de l'objet, et dans le 2^{ème} cas, le but recherché c'est de préserver les produits minéraux qui se sont formés entre le métal et le milieu extérieur. Il peut y avoir un cas plus complexe dans lequel il y a eu un petit peu combinaison entre les deux cas, mais c'est assez rare."* (France-Lanord, A. 1965a, p 20).

Il continue en précisant les implications de cette distinction sur le nettoyage : *"La première opération est celle du nettoyage. Le nettoyage consiste dans le premier cas à enlever par des moyens appropriés, la masse des oxydes qui recouvrent l'objet jusqu'à son épiderme. Ceci se fera avec des moyens qui peuvent être mécaniques, électrolytiques, physiques ou chimiques. Dans le deuxième cas, il peut y avoir nettoyage, mais ce n'est pas une opération très complexe. Il s'agit de débarrasser la surface de l'objet de certains produits accessoires, de saletés qui le recouvrent. Il arrive que des objets soient absolument sains même après un séjour assez long dans le sol, ceci est tout à fait souhaitable, c'est assez rare, mais on le voit de temps en temps en particulier pour les bronzes : c'est le cas de la patine noble. L'objet est entièrement recouvert d'un produit de minéralisation tout à fait solide et tout à fait stable qui conserve l'épiderme."* (France-Lanord, A. 1965a, p 20).

A.France-Lanord cherche à mettre en rapport les mécanismes de corrosion avec leur conséquence sur la situation de l'épiderme. Cette démarche nouvelle montre toute l'importance de la notion de surface d'origine chez cet auteur. Hélas, A.France-Lanord ne donne pas beaucoup d'illustrations à l'appui de sa démonstration. On peut néanmoins voir dans le premier cas, une corrosion entraînant la formation de produits de corrosion au-dessus de la surface métallique du métal comme dans le cas d'une corrosion sélective d'un alliage argent/cuivre ; des produits de corrosion du cuivre se déposent au-dessus de la surface de l'alliage alors appauvri en cuivre. L'épiderme est alors assez facilement localisé.

Le deuxième cas est bien illustré par la formation d'une couche de corrosion respectant la surface d'origine. Mais le verbe "recouvrir" employé par A.France-Lanord dans la dernière phrase de la citation introduit une ambiguïté ; ce produit de minéralisation stable qui conserve l'épiderme recouvre le métal subsistant mais ne recouvre pas "l'objet" puisqu'il en a conservé la forme fidèlement.

La remarque la plus étonnante de ce passage concerne la prétendue rareté du cas complexe où il y a à la fois combinaison entre le métal et le sol à l'extérieur de l'objet et minéralisation du métal vers l'intérieur de l'objet. Ce cas est en effet très courant notamment dans le cas d'objets en fer et l'on sait qu'A.France-Lanord avait déjà participé à cette date à de nombreux traitements de nettoyage d'objets en fer mérovingiens. Pourquoi ne pas avoir développé ce cas intermédiaire ? On peut noter que si A.France-Lanord se réfère fort justement à l'épiderme lorsqu'il définit le nettoyage, il ne précise pas comment reconnaître cet épiderme sauf dans les deux cas les plus évidents comme la corrosion sélective où l'épiderme correspond à la surface métallique et la "patine noble" où l'épiderme correspond à la surface actuelle (France-Lanord, A. 1965a, p 27).

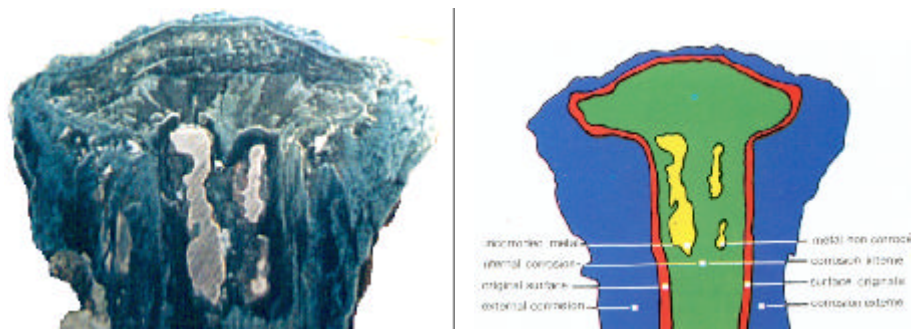


Figure 2.1 Coupe transversale d'un clou en cuivre d'époque romaine avec situation de la surface d'origine. La zone jaune correspond au métal non corrodé, la zone verte aux produits de corrosion internes, la ligne rouge à la "surface originale" (sic) et la zone bleue aux produits de corrosion externes (France-Lanord, A. 1980).

Dans son dernier article sur la conservation-restauration, A.France-Lanord distingue la corrosion (et les produits de corrosion) de l'érosion (et des produits d'érosion) (France-Lanord, A. 1985, p 347). Sa définition de l'érosion est un peu confuse car il précise que la transformation du métal en composés "s'appelle corrosion quand les produits qui en résultent se développent à la surface du métal, et érosion dans le cas contraire.". Mais quel est ce cas contraire ? S'agit-il de produits de corrosion qui ne se développent pas au-dessus de la surface mais en dessous en raison de leur abrasion continue, ceci est en accord avec la définition commune de l'érosion et notamment de la corrosion-érosion. Mais A.France-Lanord semble désigner par produits d'érosion tous les produits de corrosion formés sous l'épiderme. Dans ce dernier cas, il nous semble entraîner une confusion avec la définition de la corrosion-érosion.

Le terme de gangue se spécialise : il désigne alors les sels métalliques mélangés à des éléments du milieu environnant. Dans le cas d'un objet provenant d'un milieu marin, celui-ci peut avoir totalement disparu et la gangue constitue "une enveloppe minérale qui garde fidèlement le moulage d'une monnaie ou d'un objet entièrement passé dans l'eau." (France-Lanord, A. 1985, p 350).

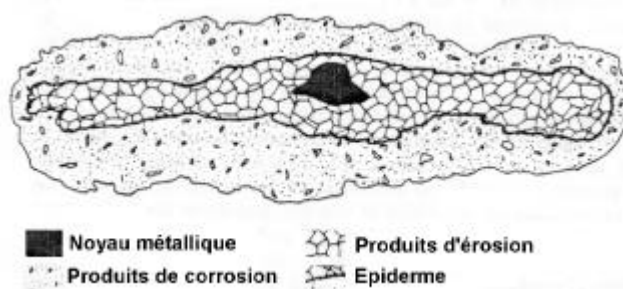


Figure 2.2 Les différentes zones de la corrosion (France-Lanord, A. 1985, p 349).

Il décrit 3 zones principales de la corrosion (Figure 2.2) : "On observe essentiellement trois zones de structure et de composition différente. Au centre, le noyau métallique, plus ou moins important, qui conserve encore la structure et la composition du métal initial. Ce noyau est entouré d'une zone de métal altéré dans lequel la corrosion a pénétré en attaquant d'une manière sélective les diverses phases qui constituent le métal. Cette zone est constituée par les produits d'érosion du métal. Le noyau métallique et les produits d'érosion sont en fait tout ce qui reste, en volume, de ce qui constituait initialement l'objet. Intervient ici, une notion particulière, celle de "surface primitive de l'objet" ou épiderme. Celui-ci a en effet été modifié par la corrosion mais il est généralement possible de retrouver la surface générale. L'épiderme est en fait la surface qui sépare les produits d'érosion des produits de corrosion. Ceux-ci constituent la troisième zone faite de sels métalliques issus de l'objet, combinés avec des éléments minéraux provenant de l'environnement. La surface qui sépare les produits de corrosion des produits d'érosion délimite la surface primitive de l'objet et, par conséquent, sa forme. La notion d'épiderme est importante, car lorsque le noyau métallique subsistant est petit, la forme primitive ne peut être reconnue qu'en retrouvant cette surface qui, parfois, comporte un décor. On peut la caractériser par la différence de structure et de composition qui existe entre les produits de corrosion et d'érosion, même s'ils ont, par exemple, la même couleur, ce qui est fréquent. Lorsqu'il s'agit de cuivre ou de bronze, elle doit remplacer la notion de patine qui ne signifie pas grand-chose." (France-Lanord, A. 1985, p 350). Contrairement aux auteurs précédents dont H.J.Plenderleith, A.France-Lanord associe surface et forme. Ceci constitue une étape essentielle de recherche de la forme par l'intermédiaire de la recherche de la surface.

Dans cette longue citation, A.France-Lanord précise aussi le vocabulaire employé et introduit la notion de structure des produits de corrosion ; notion fondamentale puisque A.France-Lanord précise que les produits de corrosion et d'érosion peuvent être de même nature mais de différentes structures. La présentation simplifiée en 3 zones est assez claire mais en fait, la présence de minéraux ne concerne pas seulement les produits de corrosion mais aussi les produits d'érosion puisque s'il y a migration du métal dans le sol, il se produit aussi parfois le phénomène inverse (notamment dans la corrosion des bronzes conduisant à la formation d'une patine). Donner des noms différents à des produits qui peuvent être de même nature et qui résultent parfois de mécanismes similaires peut aussi laisser penser qu'ils sont très différents. Enfin le choix du mot érosion entretient une confusion avec la corrosion-érosion caractérisée précisément par l'absence de formation de produits de corrosion.

Le problème posé par les cratères de corrosion est encore différent. Dans le cas d'une corrosion localisée du plomb ou de l'étain, les produits de corrosion ne peuvent être qualifiés de produits d'érosion car il est très difficile de situer l'épiderme très perturbé (France-Lanord, A. 1985, p 355).

En parlant de "forme générale" et d'épiderme modifié par la corrosion, A.France-Lanord introduit sans le nommer et sans le développer le soulèvement de l'épiderme. Dans cet article, A.France-Lanord ne précise toujours pas sur quels indices "situer l'épiderme" c'est-à-dire distinguer les produits de corrosion des produits d'érosion, ce qui est la clé du nettoyage (France-Lanord, A. 1985, p 353).

L'indice de la surface à dégager est donné par les qualités de la couche de surface : "L'opérateur devra ôter sans hésiter les croûtes superficielles et travailler jusqu'au moment où il atteint une patine stable, en générale dure et brillante". Les indications sont sommaires. Mais l'importance de

la patine va au-delà d'une découverte de la forme : *"La patine peut donner aux bronzes les plus modestes l'aspect d'une œuvre d'art : l'opérateur doit donc travailler en artiste qui sent à quel moment il convient d'arrêter l'arasement des couches superficielles pour donner à l'objets qu'il traite le plus bel aspect possible."* (Salin, E. et France-Lanord, A. 1946, p 277).

Dans le cas des bronzes dorés (France-Lanord, A. 1964a), A.France-Lanord souligne l'importance de la dorure dans la localisation de l'épiderme : *"le nettoyage des bronzes dorés est au départ plus facile à définir que celui des bronzes ordinaires. Alors qu'il est souvent délicat de retrouver la surface primitive d'un objet, son épiderme en quelque sorte, au milieu des produits de corrosion et que généralement cet épiderme est altéré, il suffit pour les bronzes dorés d'éliminer tout ce qui se trouve au-dessus de la dorure."*

Dans son ouvrage sur le fer mérovingien (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943), la description des couches à éliminer lors du décapage des objets en fer est succincte, aucune indication précise sur la nature des oxydes n'est donnée si ce n'est leur dureté qui nécessite un matériel particulier. Plus loin à propos de la stabilisation de la corrosion, A.France-Lanord précise que *"le décapage doit être poussé aussi loin que possible ; s'il s'agit de pièces massives bien conservées le métal peut être mis à nu plus ou moins complètement ; dans la moyenne des cas on s'efforcera d'atteindre une couche d'oxydes aussi dure et aussi peu poreuse que faire se peut."* A.France-Lanord cite donc la dureté et la porosité comme des indices possibles. A.France-Lanord présente ensuite un exemple de traitement d'une plaque-boucle damasquinée très déformée dans laquelle des vides existaient sous la damasquinure montrant que la porosité n'est pas un indice dans ce cas (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943, p 27). La conclusion de cette présentation insiste sur les tours de main nécessaires en matière de conservation des fers. Force est de constater que la lecture de cette présentation met davantage en garde contre les difficultés qu'elle n'apporte de solutions.

Dans un article de 1942 écrit avec E.Salin (Salin, E. et France-Lanord, A. 1946), A.France-Lanord évoque les problèmes de conservation et de stabilisation des objets en fer mais n'aborde pas les problèmes de surface, ni de nettoyage - pourtant effectué sur ces objets mérovingiens damasquinés pour certains- alors qu'il le fait pour les objets en bronze. Pour ceux-ci, il recommande *"de restituer leur forme initiale, tout en éliminant les agents de l'oxydation"*. Il donne des indications sur la conduite du nettoyage : *"La nécessité (qui nous paraît hors de discussion) de conserver la patine rend la remise en état particulièrement délicate : l'on peut cependant proposer : d'araser toutes les cloques et toutes les traces d'effritement qui renferment les germes de corrosion ultérieures, de gratter les couches d'oxydes et de carbonates qui empâtent les formes et masquent les décors;"* (Salin, E. et France-Lanord, A. 1946, p 277).

Dans le cas des objets en fer, l'opérateur se guide sur *"la différence de densité et d'aspects des produits."* (France-Lanord, A. 1985, p 359). Dans le cas des objets damasquinés, A.France-Lanord signale que le fer est *"transformé en magnétite, très dure, qui forme une couche épaisse au-dessus de l'épiderme, tandis que l'argent est intact."* La magnétite n'est pas pour A.France-Lanord un indice puisqu'il situe celle-ci au-dessus de l'épiderme repéré facilement dans ce cas par l'argent de la damasquinure.

La couche de magnétite conserve la surface d'origine dans le cas des poignards en fer du Louristan : *"La surface primitive du métal a pu être par endroits conservée par une solide couche de magnétite et montre que le fer était soigneusement poli, que nulle trace de martelage n'était apparente, mais que les fibres dues au corroyage du métal pouvaient se distinguer."* (France-Lanord, A. 1969a, p78). Plus loin, A.France-Lanord propose de considérer cette couche "dure et brillante" de magnétite comme résultant d'un traitement de surface du métal : *"..le fer était habituellement noirci et protégé de la rouille par une sorte de "bronzage" réalisé à chaud. Cette couche ne peut pas en effet être confondue avec la masse des oxydes dus à la corrosion du métal."* (France-Lanord, A. 1969a, p84). L'étude métallographique de plusieurs poignards montre des structures de ferrite à gros grains, des signes de décarburation et parfois des structures de Widmanstätten caractéristiques d'une surchauffe. Mais curieusement, A.France-Lanord n'évoque pas une éventuelle incinération pour des objets dont on ne connaît pas le contexte archéologique. Ces structures ont été récemment observées (sauf celle de Widmanstätten) pour des objets placés dans un

bûcher expérimental (Fluzin, P. et al. 1994). Le traitement de surface volontaire peut alors avoir été le résultat d'un passage au feu lors d'un bûcher funéraire.

Donc si A.France-Lanord définit la notion d'épiderme (France-Lanord, A. 1964b, p5), il ne précise pas comment le retrouver mais mentionne simplement qu'il peut être admirablement minéralisé. Dans son manuel, il est encore plus vague et emploie des termes plutôt ambigus : *"dans le cas des objets en fer totalement transformés en magnétite, avec augmentation de volume, il faudra faire une véritable sculpture pour retrouver la surface primitive souvent difficile à déceler."* (France-Lanord, A. 1964b, p 6), repris dans (France-Lanord, A. 1965b, p 12). L'emploi du mot sculpture est maladroit car il renvoie à une mise en forme subjective du fait de la volonté de l'opérateur (en pleine conscience), pour retrouver une surface qui peut être décelée, donc qui existe indépendamment de l'opérateur. L'emploi des verbes retrouver et déceler (s'ils sont destinés à atténuer la force de l'image) renvoie à une surface qui existerait en dehors de la volonté de l'opérateur, donc une surface qui n'est pas liée à la subjectivité de l'opérateur. C'est toute l'ambiguïté d'un nettoyage effectué sans critères définis mais plutôt "sentí" à partir de constatations et de sensations peut-être précises mais en tout cas non précisées.

A.France-Lanord considère que le nettoyage doit permettre de retrouver les informations datant de l'utilisation de l'objet jusqu'à son abandon et que l'on peut effacer partiellement ou totalement les traces des phénomènes produits après l'abandon (France-Lanord, A. 1965b, p 12). Cet objectif conduit à penser que l'épiderme ou la surface primitive peut ainsi désigner la surface de l'objet après son utilisation au moment de son abandon. Mais A.France-Lanord ne précise nulle part les termes qu'il emploie du point de vue du moment de référence.

Dans sa définition du nettoyage, A.France-Lanord insiste d'emblée sur la difficulté qui provient de la transformation du matériau en une matière étrangère : *"Les questions se posent dès la première opération qui est le nettoyage. Il consiste à enlever les éléments et les matières étrangères à l'objet qui le recouvrent en faisant plus ou moins corps avec lui. Ce serait simple, comme cela se produit dans le cas d'une poterie ou d'un objet en or, si le métal ne s'était pas modifié au point de perdre une partie importante de sa masse qui a formé avec certains éléments du milieu de séjour, une matière étrangère, rouille ou oxydes qu'il faut parfois enlever ou au contraire, parfois préserver."* (France-Lanord, A. 1965a, p VI).

Lorsqu'il définit le nettoyage (France-Lanord, A. 1965a, p 6), il distingue d'emblée le problème de l'aspect et celui de la forme : *"Que devons nous chercher ? Un aspect aussi proche que possible que l'aspect initial et aussi proche en forme. Ne parlons pas de la couleur, c'est un autre problème. Imaginons une épée de fer de La Tène : sa forme en général est très lointaine de la forme que l'objet pouvait avoir primitivement. Les opérations que nous ferons, quelles qu'elles soient, doivent avoir pour but de redonner une forme approchante. Ceci nous amène à définir la notion d'épiderme de l'objet. C'est un terme que j'emploie souvent. Quand nous faisons du décapage, nous devons rechercher l'épiderme de l'objet. C'est la surface primitive du métal, nous devons donc enlever tout ce qui est extérieur à l'épiderme et conserver tout ce qui est en dessous de l'épiderme. C'est clair et net, c'est là une notion que la plupart des conservateurs de musée et même des directeurs d'ateliers n'ont en général pas compris. Nous le verrons en détail et en particulier quand il s'agira de parler de bronzes."* En parlant de "forme approchante", il introduit une notion de précision relative quant à la forme primitive, ce qui est archéologiquement très important. Il déplore dans le même temps l'ignorance des conservateurs de musées et plus grave des directeurs d'ateliers sur cette notion.

Dans un cours en anglais (France-Lanord, A. 1977, p8), A.France-Lanord reprend la définition du nettoyage : *"We first must discover the original form of the object, the skin, in the middle of the corrosion products. If we preserve all patina, cannot see the skin. If we cut down to metallic core, lose the skin. So, preserving the patina is silly because the whole idea is to get the original surface back, even if it means preserving the corrosion under the surface.(...) You must work with the art historian and archaeologist to discover and preserve the original significance of the object, not a later romanticising."* A.France-Lanord définit ici le nettoyage en rapport direct avec l'étude archéologique de l'objet qu'il estime comme la principale raison de conserver l'objet.

L'un des premiers, A.France-Lanord insiste sur les informations que peuvent contenir les produits de corrosion situés au-dessus de la surface d'origine notamment les traces de textiles ou de végétaux minéralisés (France-Lanord, A. 1965a, p 8), mais il tente aussi de trouver un compromis entre la préservation de ces traces et la mise au jour de l'épiderme. Dès ses premiers travaux, il présente des résultats d'identification des traces minéralisées d'insectes et de textiles (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943).

Dans le cas des objets en fer, A.France-Lanord propose une méthodologie pour aborder le nettoyage : observation à l'œil, sous loupe binoculaire, radiographie X pour évaluer l'importance du noyau métallique, mesure du poids pour estimer l'état relatif de minéralisation, sondage pour voir l'épaisseur de la corrosion. Le nettoyage est ensuite conduit selon l'importance du noyau métallique (France-Lanord, A. 1965a, p 33 et suivantes, p 44 à 46) :

1. Le noyau métallique est jugé important ; A.France-Lanord propose alors de dégager le métal pour des raisons esthétiques principalement. Si les couches de corrosion s'écaillent, alors il devient impossible de conserver l'épiderme. Dans les cas intermédiaires, A.France-Lanord rappelle qu'il faut alors garder les oxydes qui *"conservent la forme de l'objet"* ;
2. Le noyau métallique est faible par rapport à l'objet ; *"Il faudra donc gratter, limer, meuler les oxydes jusqu'à ce que nous ayons retrouvé la surface primitive."* ;
3. L'objet n'a plus du tout de noyau métallique.

Dans le cas n°1, A.France-Lanord semble privilégier l'aspect de l'objet qui peut redevenir métallique par rapport à la recherche d'une forme précise.

Dans le cas n°2, A.France-Lanord ne fournit pas d'indications complémentaires mais au contraire ajoute que l'opération est très simple : *"C'est encore une question de coup d'œil, la forme étant bien déterminée, il faut simplement que nous enlevions toutes les bosses sur toute la surface de l'objet pour qu'il ait une forme satisfaisante. Sculpter tous les oxydes en excédent et enlever tout ce qui est gênant pour retrouver la forme de l'objet. Cela se fait essentiellement au flexible. (...) L'emploi du flexible n'est pas une chose qui s'enseigne verbalement, mais c'est une affaire de pratique et d'expérience. (...) Or, vous voyez, l'opération est très simple. Elle consiste à décaper l'objet. Nous prononçons ici le mot "décapage". Décapage veut dire enlever tous les oxydes en excédent. Ces oxydes sont souvent très durs, car c'est du fer reminéralisé, en général à l'état de magnétite et la magnétite est plus dure que l'acier."*. A.France-Lanord assimile la localisation de l'épiderme au maniement du flexible. Son exposé est contradictoire car il décrit l'opération à la fois comme très simple (sans pourtant rentrer dans les détails) et dans le même temps comme réclamant de la pratique et de l'expérience. La magnétite est citée sans que l'on puisse la considérer comme un repère ou un indice puisqu'il parle d'elle comme faisant partie des oxydes à enlever.

Le cas n°3 est le plus délicat pour A.France-Lanord qui parle d'expérience archéologique pour définir le niveau de surface à dégager : *"Cet objet se présente sous forme d'une masse plus ou moins informe, car en général l'aspect même de l'objet ne se distingue plus, on ne voit plus si c'est une fibule, un morceau de chaîne ou une clé. Nous nous trouvons en présence d'une masse d'oxydes et on s'aperçoit qu'elle est généralement très légère, beaucoup moins lourde qu'un même objet en fer. C'est cet objet-là qui est le plus délicat à traiter, parce qu'il faut déterminer pour cette masse d'oxyde informe, quelle pouvait être la forme de l'objet primitif. Il n'y a pas de façon d'expliquer ce qu'il y a à faire ; là, c'est une question essentiellement d'expérience archéologique. Si par exemple on présume que cet objet est une fibule hallstattienne, il faudra si possible arriver à extraire une fibule, mais enfin, il ne faudra pas non plus avoir absolument l'intention de sortir de la masse d'oxydes, une fibule d'un tel type, alors qu'il y avait en réalité une fibule d'un tout autre type. Dans les cas extrêmes, je dois dire que je considère qu'ils sortent du cadre de travail normal habituel d'un atelier de musée, c'est un travail de spécialiste. (...) Savoir à quel moment on touche à ce qui était initialement l'objet, est une question uniquement d'appréciation et d'expérience."*. Dans la suite du texte, A.France-Lanord indique que la radiographie X permet *"dans certains cas de juger à l'intérieur d'un objet complètement minéralisé de ce qui pouvait être sa forme primitive. En effet, la densité des oxydes de fer fait que ces*

oxydes sont plus ou moins perméables aux rayons X et sur la radio cela se traduit par des ombres plus ou moins poussées."

Hormis la radiographie X, A.France-Lanord ne donne aucune piste sur la manière dont la localisation de l'épiderme est "appréciée". Il renvoie même au travail des spécialistes mais dans le contexte de la conservation-restauration des objets métalliques archéologiques des années 60, on ne voit pas à quels autres spécialistes, A.France-Lanord semble faire allusion, lui-même rappelant le rôle pionnier et de premier plan de l'atelier de Nancy. Il y a donc vraisemblablement ici un artifice pour éluder cette difficile question. A.France-Lanord décrit ensuite longuement le nettoyage des damasquinures sur des objets mérovingiens. S'il est vrai que le nettoyage de tels objets peut être une opération très délicate ; en revanche la localisation de l'épiderme ne pose généralement aucun problème sérieux. Il est assez bien défini par la présence du décor de damasquinure souvent bien visible même s'il est parfois soulevé et fragilisé.

Mais la remarque d'A.France-Lanord pose un problème de fond concernant la fiabilité de l'objet métallique en tant que donnée de la fouille. Tel que le formule A.France-Lanord, c'est l'hypothèse archéologique qui guide le nettoyage et non l'observation de traces de l'objet au sein de la matière corrodée. Cette hypothèse archéologique repose sur la reconnaissance à priori d'un type d'objet ou d'une catégorie d'objet à partir de la forme de l'objet corrodée. Le nettoyage ne révèle pas la présence et les caractéristiques de l'objet mais "retrouve" l'objet supposé . *"Avant de traiter un objet, après l'avoir nettoyé afin de lui donner la forme que nous souhaitons"* (France-Lanord, A. 1965a, p 39).. L'objet ainsi découvert par le nettoyage ne peut plus alors être considéré comme une donnée objective et indépendante mais comme le résultat d'une reconstitution faite à partir de l'exploitation des autres données de la fouille (d'après les informations sur le contexte, la datation, voire la comparaison avec d'autres objets).

Lorsqu'il aborde le traitement des objets en bronze dans son ouvrage de 1965 (France-Lanord, A. 1965a, p 50), A.France-Lanord définit le nettoyage de la même manière que pour les objets en fer : *"Pour les bronzes comme pour tous les autres objets métalliques, la première chose, c'est d'en faire apparaître la forme initiale, dans la mesure où elle existe toujours, c'est-à-dire qu'il faudra enlever tout ce qui sera extérieur à cette surface initiale, à cet épiderme, et qu'il faudra conserver tout ce qui est en dessous de cet épiderme. Pour les bronzes, on parle toujours de patine, alors qu'évidemment pour les fers, il n'en est pas question et les conservateurs ont en général tendance à avoir en matière de patine une idée assez erronée. Pour eux, tout ce qui est verdâtre, tout ce qui est crasse plus ou moins verte est de la patine. Nous rejeterons systématiquement la notion de patine qui est une notion extrêmement vague pour considérer uniquement la notion d'épiderme."*

En admettant de parler de patine pour les bronzes mais pas pour les fers, il rejoint l'attitude de G.A.Rosenberg mais dans le même temps, il rejette la notion de patine sans d'ailleurs la définir.

La définition que A.France-Lanord donne du nettoyage des bronzes ne diffère pas de celui des objets en fer : *"Il faudra enlever par tout moyen convenable ce qui est à l'extérieur, et il faudra au contraire conserver tout ce qui est intérieur à l'ancienne surface de l'ancien épiderme de l'objet."* (France-Lanord, A. 1965a, p 51). A.France-Lanord parle ici de la surface de l'épiderme ; cette expression peut être une approximation involontaire de langage ou introduire une distinction entre la surface considérée comme une limite abstraite et l'épiderme qui aurait une épaisseur.

On retrouve sous une autre forme la subjectivité du nettoyage des bronzes : *" Quand l'objet de bronze a été nettoyé, qu'on lui a donné la forme et l'aspect extérieur qui lui convenaient,..."* (France-Lanord, A. 1965a, p 52). Mais A.France-Lanord n'indique pas quels sont les indices permettant de "donner la forme qu'il convient". Il renvoie à l'ouvrage de H.J.Plenderleith (Plenderleith, H.J. 1956) pour les techniques de nettoyage mécanique et met en garde contre certains articles notamment celui d'Ulivi-Planta (Ulivi-Planta, G. 1934). Malgré sa remarque de la page 50, A.France-Lanord emploie très fréquemment le terme de patine dans la suite du texte.

A.France-Lanord soulève le problème de l'aspect de l'authenticité apporté par les couches de corrosion : *"Imaginons que nous ayons une statuette de bronze recouverte d'oxydes extérieurs à*

la surface primitive de l'objet, c'est-à-dire une statuette en bon état de conservation ; nous pourrions penser qu'il nous faut enlever tout ce qui est extérieur pour avoir évidemment la statuette dans son intégrité primitive, nous serions alors théoriquement en droit d'enlever toute cette couche souvent mince et de nous arrêter à une fraction de millimètre près de la surface du métal qui se patinerait très rapidement à l'air et nous aurions exactement traité cet objet comme on traitait au siècle dernier les bronzes, comme on a traité par exemple toutes les statuettes égyptiennes du Musée du Louvre qui sont très belles, parfaites de conservation, mais toutes brunes, elles ont ce qu'on appelle le bronze médaille, elles sont extrêmement intéressantes au point de vue archéologique, leur forme est parfaite, mais nous risquons en nettoyant trop à fond de faire quelque chose d'irréversible, même quand on serait moralement en droit de le faire en dépatinant trop à fond un objet, on risque de lui enlever un élément de preuve d'authenticité." (France-Lanord, A. 1965a, p 58). A.France-Lanord pose le dilemme de la découverte de la forme et de l'élimination des produits de corrosion comme éléments attestant de l'enfouissement de l'objet. Plus loin, A.France-Lanord est plus catégorique concernant le respect de la patine pour des raisons d'authenticité : *"Respecter la patine d'un objet en bronze, c'est garder la preuve de son authenticité. L'enlever c'est faire quelque chose d'irréversible, d'irréversible. On touche ici à un principe fondamental de conservation, qui trouve son application dans d'autres domaines que l'archéologie. A ceux qui soutiennent qu'il est intéressant de présenter un objet de bronze sous sa forme originelle, on peut répondre qu'il suffit d'appliquer ce traitement à une ou deux pièces ou même utiliser des moulages. Les bronzes "astiqués à bloc" sont à proscrire surtout si par la suite on a recours à la peinture pour leur donner une patine."* (France-Lanord, A. 1965a, p 65).

A.France-Lanord ne répond pas au problème des pièces uniques (dont on ne connaît qu'un exemplaire) et surtout il pose en préalable que les autres objets sont réputés être différents exemplaires d'un modèle alors que l'on ne les connaît pas ! Ceci rejoint sa remarque sur le fer où il présuppose la connaissance archéologique de l'objet avant son nettoyage. De ce point de vue A.France-Lanord adopte pratiquement la même attitude pour le fer que pour le bronze. Mais la "patine" dont il réfute le mot, conditionne son approche du nettoyage des bronzes.

A.France-Lanord suggère même d'utiliser des moulages au lieu de nettoyer les bronzes jusqu'à leur épiderme. Proposition surprenante car sur quelle information sera basé la réalisation du moulage ? Sur l'état actuel, mais le moulage ne donnera pas alors la forme originelle. Sur quels critères "nettoyer" ou travailler le moulage pour arriver à la forme originelle ? Si l'objet corrodé peut avoir gardé dans ses couches de corrosion des indices permettant de retrouver la surface d'origine, un moulage de l'objet ne pourra jamais que nous informer sur la forme corrodée. On retrouve ici la supposition archéologique préalable au nettoyage qui conduit le nettoyage en grande partie. Le travail important de E.Salin et A.France-Lanord a concerné un type d'objet dont le nettoyage n'est pas toujours facile en pratique mais dont la reconnaissance de la surface d'origine est souvent facile et ne nécessite pas de développement des indices.

"Etant donné la complexité de ces produits (les produits de corrosion des bronzes), il n'existe pas de solution a priori, mais chaque cas doit être étudié isolément." (France-Lanord, A. 1985, p 356). L'insistance mise à déclarer qu'il faut éviter le systématique semble aussi cacher le fait que la démarche de localisation de l'épiderme n'est jamais décrite.

Dans le cas des alliages argent-cuivre, A.France-Lanord décrit le phénomène connu de corrosion sélective qui conduit à la formation de produits de corrosion du cuivre en surface. Il indique qu'il faut rechercher la surface métallique de l'argent mais n'emploie pas le terme d'épiderme (France-Lanord, A. 1965a, p 67), (France-Lanord, A. 1977).

Dans le cas des objets en plomb, A.France-Lanord parle de la recherche de la surface primitive sans indiquer comment la repérer (France-Lanord, A. 1965a, p 68), (France-Lanord, A. 1977).

A.France-Lanord emploie le terme de *"comprehensive cleaning"* pour désigner le nettoyage des produits de corrosion au-dessus de l'épiderme (France-Lanord, A. 1977, p 20). Dans un de ses derniers articles sur le sujet, A.France-Lanord définit le nettoyage comme : *"Ce qui consiste à enlever la corrosion qui s'est développée au-dessus de la surface primitive de l'objet, en gardant et en stabilisant la corrosion qui s'est développée en dessous de la surface primitive"* (France-Lanord, A.

1982c). A.France-Lanord insiste sur le caractère irréversible du nettoyage puis il rappelle les dangers de cette opération "*simple dans son principe*" lorsqu'elle est mal conduite. Il précise quelle doit être la collaboration entre scientifiques et archéologues : "*le nettoyage ne peut être entrepris que sous la responsabilité d'un historien, d'un archéologue ou d'un historien d'art qui connaît la nature des messages, et non par un technicien ou scientifique qui ne connaît que la matière du métal et ses altérations. Trop souvent, les objets à nettoyer ont été confiés soit à des "scientifiques" soit, ce qui est plus grave, à des techniciens sans formation spécifique, voire des gardiens de musée bricoleurs.*". Ceci représente une ultime évolution de sa doctrine qui attribue à nouveau à l'archéologue la responsabilité totale de cette opération. La dichotomie exprimée quelques années auparavant n'a plus cours.

Concernant l'état de surface après nettoyage, A.France-Lanord insiste sur son importance dans la lecture de certains objets comme des statues. Il rappelle qu'on ne peut connaître la couleur d'origine de la surface mais que l'on peut supposer la rugosité d'origine. Il convient alors de retrouver un état de surface semblable et de contribuer à la lecture des formes par le jeu de la lumière sur une surface polie par exemple (France-Lanord, A. 1977, p 20).

A.France-Lanord a montré l'importance des produits de corrosion qui conservent l'épiderme. Celui-ci permettant de retrouver la forme. Il en dégage une obligation absolue de les préserver car ils peuvent également être un gage d'authenticité et donner des indications sur le milieu d'enfouissement même dans le cas d'une corrosion active. Ceci constitue une première rupture avec les auteurs précédents.

A.France-Lanord définit également le nettoyage en liaison avec cet épiderme : deuxième changement important. Mais il ne précise par les indices de localisation de l'épiderme d'où son discours ambigu sur la conduite du nettoyage partagée entre l'observation de la corrosion et les a priori archéologiques qui le conduisent même à évoquer la sculpture pour retrouver la forme étudiable d'un objet.

2.1.b C.S.Smith (1965-1976)

Cyril Stanley Smith, métallurgiste, travailla au Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Il cite la conservation de la forme d'origine (*original shape*) au sein des couches de cuprite et de malachite d'une perle de cuivre totalement corrodé provenant de Ali Kosh (Iran) et datant du VII^e millénaire (Smith, C.S. 1965, p28). Sa description de la corrosion des bronzes est similaire à celle développée par Gettens (Smith, C.S. 1965, p 33).

C.S.Smith déplore que le fer et l'acier aient suscité moins d'intérêt que les bronzes parmi les collectionneurs et suppose que cela provient de la disparition de la surface qui n'est pas conservée dans les produits de corrosion : "*Time in destroying the surface has not, as on copper, replaced it with a corrosion product that is itself well formed and of pleasing color.*" (Smith, C.S. 1965, p 41).

Peu après la parution des *Leçons de corrosion électrochimique* de M.Pourbaix (Pourbaix, M. 1975), Smith publie un court article dans lequel il pose le problème des énergies interfaciales entre les couches de corrosion et le métal (Smith, C.S. 1976). Une énergie interfaciale globale plus faible serait selon Smith responsable de la pénétration lente et progressive du chlorure cuivreux entre la couche de cuprite et le métal.

Il suggère que la migration et la diffusion des ions le long des grains ou dans les fissures permettent une transformation à volume constant des produits de corrosion. Ce processus est donc différent de la formation in-situ qui impliquerait une quantité supérieure et donc un volume plus important. Smith cherche ici à expliquer la conservation de la surface d'origine dans le cas des bronzes.

Il compare alors les mécanismes de corrosion des alliages cuivreux et du fer pour en conclure que la surface d'origine est toujours perdue sur les objets en fer : "*The difference in the corrosion behavior of copper alloys and iron is related to this, for in bronze mineralization proceeds laterally from grain boundaries, and the copper ions that cannot be volumetrically accommodated diffuse out to form less compact corrosion products outside the original surface. Iron behaves in a totally different fashion. A conservator can usually find the original surface of a bronze object preserved in the corrosion products, but in iron it is always lost for the effective interface moves parallel to the original surface with little volumetric restraint.*" (Smith, C.S. 1976, p 116).

Cette explication a depuis été révisée ; la décuprification est le processus dominant et la présence éventuelle de produits de corrosion peu compacts au dessus de la surface d'origine dépend davantage de la diffusion des ions cuivre dans le milieu. Si cette diffusion est possible, il ne se forme pas ou peu de produits de corrosion ; si elle n'est pas bonne, les ions cuivre précipitent.

Mais il reste vrai que les mécanismes de corrosion diffèrent entre les cuivreux et les ferreux. En affirmant que la surface d'origine des objets en fer ne peut être conservée, Smith rappelle que l'interface se déplace parallèlement à la surface d'origine. Il reconnaît donc implicitement l'existence d'une interface particulière mais qui ne se situe plus au niveau de la surface d'origine. Il introduit donc la notion de déplacement de l'interface sans la développer.

La concision de cet article ne permet pas de préciser davantage sa notion de la surface d'origine. Il semble que cette remarque ait été souvent interprétée comme l'impossibilité de retrouver la surface d'origine sur le fer. Ceci nous semble être une interprétation abusive mais elle a influencé de nombreux chercheurs et restaurateurs. C.S.Smith reste l'un des rares chercheurs à suggérer l'étude des processus de transformation après la fin de la phase électrochimique initiale de la corrosion : il ne sera hélas que peu suivi dans son intérêt de l'évolution de la corrosion.

2.1.c R.M.Organ (1953-1988)

Après des études de physique, Robert M. Organ rejoint rapidement le Research Laboratory du British Museum à Londres en 1951. Puis il entre au Royal Ontario Museum en 1965 avant de le quitter pour la Conservation Analytical Laboratory de la Smithsonian Institution à Washington jusqu'à sa retraite en 1983. Il a publié entre 1950 et 1990.

Les articles suivants ont été consultés : (Organ, R.M. 1963), (Organ, R.M. 1959b), (Organ, R.M. 1970), (Organ, R.M. 1964), (Organ, R.M. 1959a), (Organ, Robert M. 1963), (Organ, R.M. 1971), (Organ, R.M. 1976), (Organ, R.M. 1988), (Plenderleith, H.J. et Organ, R.M. 1953), (Organ, R.M. 1978) (Organ, R.M. 1965), (Organ, R.M. 1953), (Organ, R.M. 1961), (Organ, R.M. et Shorer, P. 1962), (Organ, R.M. 1955).

R.M.Organ fait souvent référence à la surface d'origine (*original surface*) dans ces travaux et distingue trois notions fondamentales bien que R.M.Organ ne donne pas de définitions précises de ces termes (Organ, R.M. 1976, p 118) :

- Surface d'origine (*original surface*) ;
- Forme d'origine (*original shape*) ;
- Aspect d'origine (*original appearance*).

Dans l'un de ses premiers travaux, le terme de surface d'origine n'est pas encore employé mais l'idée est déjà présente sur une coupe en argent : "*mineral incrustation from the surface and that which had infiltrated the silver layer. (...) internal minerals in the body of the silver.*" (Organ, R.M. 1959a), la distinction de plusieurs couches de concrétions par rapport à leur situation vis à vis de la surface ou du matériau est ainsi mise en évidence.

Le terme de surface d'origine est employé dès 1964. Il représente la surface de l'objet avant la corrosion du métal : "*this thick layer may incorporate within it a representation of the original surface of the uncorroded antiquity.*" (Organ, R.M. 1964, p 11). Ce peut être l'état neuf ou par extension l'état avant abandon mais cela n'est pas précisé.

Dans une conférence en 1976 (Organ, R.M. 1976, p114), R.M.Organ emprunte le terme d'épiderme (*epidermis*) à A.France-Lanord en indiquant qu'il est équivalent à "surface d'origine" (*original surface*) : "*The surface made visible by treatment is sometimes called epidermis, in other words the original surface.*". Dans la suite de ce texte, il associe régulièrement les deux termes bien qu'il emploie très souvent *epidermis*. Ce terme n'aura qu'une fortune temporaire puisque dans ses articles plus récents, R.M.Organ emploie "*original surface*" uniquement (Organ, R.M. 1988).

En ce qui concerne l'aspect de surface (*surface appearance*) des objets de bronze, R.M.Organ retient quatre types de modifications (Organ, R.M. 1970) :

- *Darkening* : c'est le ternissement dû à une corrosion suite aux manipulations, au dépôt de poussières ;
- *Separation or loss of repairs* : altération des anciennes restaurations, rebouchages et retouche ;
- *Loss of the so-called "noble" patina* : perte d'une belle patine localement ;
- *Outbreaks of bronze disease, or R.J.Gettens "vile patina"* : éruption de produits de corrosion due à la corrosion active.

La description de la corrosion et de sa stratigraphie prend une grande importance pour R.M.Organ et sa terminologie évoluera constamment.

Dans ses premiers travaux, R.M.Organ désigne les couches de corrosion sous le terme de concrétions ou d'incrustations minérales (*mineral incrustation*) (Organ, R.M. 1959a). Dans les publications suivantes, *patina* désigne l'ensemble des couches de corrosion (Organ, R.M. 1963).

Puis en accord avec Gettens (Gettens, R.J. 1970) R.M.Organ propose de désigner par *corrosion crust*, ou *mineral crust*, les couches de corrosion ayant un aspect déplaisant (Organ, R.M. 1970). Ces distinctions basées sur des considérations esthétiques reflètent d'une part la plus ou moins grande régularité de la surface corrodée et sont en adéquation avec d'une part l'aspect supposé de la surface avant l'abandon de l'objet et d'autre part la présence ou non d'une corrosion active.

Dans un article de 1976 (Organ, R.M. 1976) à propos d'une coupe en argent, R.M.Organ utilise différents termes pour désigner les couches de corrosion situées de part et d'autre de la surface d'origine : "*crust*" au dessus de la surface d'origine et "*mineralisation*" qui indique le processus de transformation du métal en produits de corrosion situés au-dessous de la surface d'origine. La question de la surface d'origine est donc suffisamment importante pour interférer dans la description de la corrosion. Mais cette distinction n'est pas toujours effectuée et dans le même article à propos du ciseau en cuivre de Jéricho, le terme "*crust*" se réfère cette fois à l'ensemble des couches de corrosion (Organ, R.M. 1976, p 123). On retrouve les mêmes préoccupations de terminologie que A.France-Lanord ; elles révèlent que les produits de corrosion ne sont plus vus comme une croûte indistincte mais comme une superposition - une stratigraphie. On retrouve l'influence de R.J.Gettens. Ce changement d'attitude est indispensable pour aborder l'étude fine des produits de corrosion.

Plus récemment (Organ, R.M. 1988), R.M.Organ reprend la question de la différence entre la corrosion et la patine. Il rappelle les différences rapportées par Bearzi (Bearzi, B. 1950) : la corrosion est pulvérulente et peut être facilement retirée alors que la patine ressemble à un émail, transparent, durable et imperméable, les deux étant de couleur verte. Il reprend à son compte la distinction faite par R.J.Gettens entre patine et corrosion qui est basée essentiellement sur des considérations esthétiques. Une patine conserve aussi la surface de l'objet à l'origine. Pour le reste, il propose d'employer indifféremment "*corrosion crust*" ou "*corrosion product*". La couche de corrosion située au-dessus de la surface d'origine est appelée concrétion "*concretion*" lorsqu'elle contient des inclusions provenant du milieu d'enfouissement (Organ, R.M. 1988).

On peut essayer de résumer le sens des termes employés par R.M.Organ :

- ◆ *Patina* désigne une couche lisse et protectrice qui correspond à la surface d'origine ;
- ◆ *Corrosion crust* désigne des couches de corrosion irrégulières et inesthétiques dont la surface ne correspond pas à la surface d'origine. Dans ce cas, *Concretion* ou *crust* désigne les couches de corrosion situées au-dessus de la surface d'origine et *mineralisation* celles situées au-dessous.

Puis R.M.Organ insiste sur la notion de stratigraphie et propose une explication de la structure organisée selon des couches ou des bandes - Organ parle de *banded structure*. Elle provient selon lui de ce que la corrosion s'est effectuée sur toute l'interface entre le métal et les produits de corrosion (Organ, R.M. 1964, p 5). Lorsque cette attaque se produit très régulièrement et perpendiculairement à la surface, cela permet de conserver la forme d'origine, comme dans le cas d'une hache chinoise en bronze au plomb.

R.M.Organ emploie le terme de "*form*" comme équivalent à "*structure*" (Organ, R.M. 1988). Il semble faire une différence entre une "*banded structure*" où les couches de corrosion s'alternent parfois

quelques dizaines de fois et une *'layered structure'* où cette alternance n'existe pas mais où les couches de corrosion s'empilent. Il rapporte qu'une structure de bandes est parfois considérée comme une preuve d'ancienneté par A.Scott. Le terme de structure est repris pour désigner l'arrangement des couches de corrosion (Organ, R.M. 1976, p 130).

R.M.Organ précise une notion d'échelle importante pour la description de la corrosion : échelle macroscopique qui se réfère à l'échelle de l'objet observé et l'échelle microscopique qui se réfère à la structure métallurgique du métal (Organ, R.M. 1970). Il rappelle également que la surface du métal est en fait toujours une surface corrodée, ne serait-ce que d'une épaisseur minime.

Les produits de corrosion peuvent-ils apporter des informations sur le contexte d'enfouissement ? Sa réponse est positive mais les exemples qui illustrent son propos montrent que leur interprétation est encore délicate. Ainsi, la présence de paratacamite n'est plus considérée comme une preuve d'ancienneté de la corrosion, la présence de chalconatronite n'atteste pas obligatoirement d'une présence en milieu désertique, ni celle de la romarchite un milieu d'eau courante froide (Organ, R.M. 1988). La formation de produits de corrosion présentant une structure filiforme n'est possible que dans l'air ou dans l'eau ; ceci peut apporter de précieux renseignements sur la nature du milieu ou la position de l'objet lors de la corrosion (Organ, R.M. 1988).

Bronze

Dans le cas des alliages cuivreux, R.M.Organ donne plusieurs exemples de localisation de la surface d'origine.

Dans le cas d'un ciseau en cuivre provenant de Jericho (Figure 2.3), c'est une ligne sombre qui indique la surface d'origine au sein des couches de corrosion rouge constituées de cuprite : *"a dark line which represents the original surface of the metal."* (Organ, R.M. 1976, p123). Mais il ajoute d'une manière générale que la position de la surface d'origine est parfois, mais pas toujours, préservée au sein de la couche de cuprite : *"an indication of the position of the original metal surface is sometimes, but not always, preserved within the cuprous oxide layer."* (Organ, R.M. 1963). Dans un autre article (Organ, R.M. 1970), R.M.Organ laisse comprendre que la régularité du profil d'une interface, ici de forme rectangulaire, montre la localisation de la surface d'origine.

C'est la forme et le profil de la surface corrodée supposée similaire à ceux de l'objet à l'origine qui peut conduire à localiser la surface d'origine. Ainsi la double couche de corrosion très régulière d'une hache chinoise en bronze au plomb présente une forme lenticulaire qui se retrouve dans les interfaces des différentes couches (Organ, R.M. 1964, p5). Dans ce dernier cas, la présence d'oxyde stannique (*soft white stannic oxide stained slightly green by copper salts*) est également un indice de localisation de la surface d'origine en raison d'une immobilité de ce sels qui se forme in-situ : *"the stannic oxide in which the shape of the axe has been preserved is relatively immobile while the cuprous oxide is mobile and can pass out the object."* (Organ, R.M. 1964, p 5). Cette immobilité implique également que la composition des produits de corrosion est différente de celle du métal ; Organ rapporte l'observation faite sur une hache chinoise en bronze où le cœur de l'objet était constitué de cuprite et la couche blanchâtre qui l'entourait et qui préservait la forme de la hache était constitué d'oxyde d'étain (Organ, R.M. 1988).

Dans le cas du ciseau de Jericho en revanche, la présence d'une couche de cuprite située au-dessus de la surface d'origine proviendrait de la mobilité des ions du cuivre : *"the original surface or the chisel, over which the outer layer of cuprous oxide has formed as a result of the mobility of copper compounds."* (Organ, R.M. 1964, p 11).

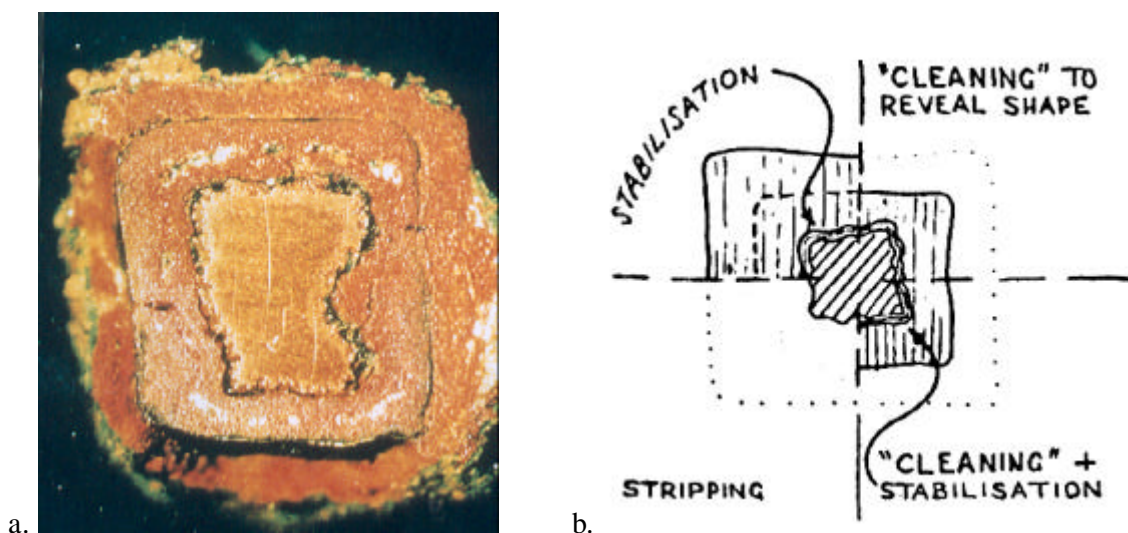


Figure 2.3. a. Coupe transversale d'un ciseau en cuivre provenant de Jericho (Palestine). La fine couche externe verte est constituée de carbonates de cuivre ; au-dessous une couche rouge d'oxyde cuivreux (cuprite) puis une "ligne noire régulière" qui constitue l'épiderme ; au-dessous une couche de cuprite à nouveau puis le noyau métallique. Organ mentionne que la préparation de la coupe a provoqué une séparation mécanique des deux couches de cuprite au niveau de l'épiderme (Organ, R.M. 1976, p 123). b. Schéma des options de nettoyage (Organ, R.M. 1976, p 125).



Figure 2.4. Coupe transversale d'une goutte de bronze corrodée provenant d'une incinération du site de Dorset (Royaume-Uni) et datant de l'époque romaine. A droite le métal non corrodé en contact avec le charbon de bois de l'incinération. A gauche la série de couches de corrosion alternée au sein desquelles Organ indique que la surface d'origine n'est pas conservée (Organ, R.M. 1964, p 6; 1976, p 129).

R.M.Organ suggère donc que la mobilité ou l'immobilité de certains composés peuvent jouer un rôle dans la préservation de la surface d'origine et de plus servir indirectement d'indice de localisation.

La surface d'origine peut donc soit être préservée à la surface des produits de corrosion qui conservent donc ainsi la forme d'origine, soit être préservée au sein des produits de corrosion. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'explorer la structure interne d'un objet avant tout traitement (Organ, R.M. 1964, p 11).

Comme sur l'exemple du ciseau de cuivre (Figure 2.3), R.M.Organ parle d'une très fine "couche de clivage" (*cleavage layer*) au sein des produits de corrosion ainsi que de la présence de nombreux petits cristaux sans préciser si ceux-ci sont une particularité de la couche de clivage (Organ, R.M. 1963). Il revient plus tard sur cette observation (Organ, R.M. 1988, p431) et précise que les grains de cuprite étaient de taille différente de part et d'autre de la surface d'origine ; plus grand au-dessus que au-

dessous. Il propose même des pistes d'études sur l'orientation des grains dans les couches de corrosion de part et d'autre de la surface d'origine. Cette orientation pourrait dépendre du mode de croissance en relation avec l'épitaxie de la première couche atomique formée sur le métal. Il voit dans cette observation une possible preuve d'ancienneté. R.M.Organ commente la même stratigraphie vingt cinq ans après avec une attention plus fine sur la structure des produits de corrosion.

Dans le cas d'une goutte de bronze issue d'une incinération (Figure 2.4), la surface d'origine n'est pas conservée au sein de la série de couches de corrosion : R.M.Organ en dénombre une soixantaine. Organ suggère que la corrosion s'est effectuée au sein du métal : *"Each layer has the same arrangement of minerals, alternatively cuprous oxide and stannic oxide, and their appearance suggests that corrosion began at what is now the apex of the triangular drop and proceeded into its body without preserving any trace of an original surface."* (Organ, R.M. 1964, p6). Il ne suggère pas de soulèvement de la surface mais indique que dans ce cas, il ne subsiste pas de trace de celle-ci. Dans ce cas de corrosion lamellaire, il n'y a plus de surface d'origine (Organ, R.M. 1976, p 129).

Au regard de ces différents cas, la profondeur de la corrosion n'apparaît pas en relation directe avec la conservation de la surface d'origine mais R.M.Organ suggère que celle-ci dépend davantage du mécanisme de la corrosion que de la profondeur de l'attaque du métal : *"It might be pseudomorphic of the metal ; it might still display the shape and the metallographic structure of the original. There is no guarantee of this at all in a completely mineralised bronze."* (Organ, R.M. 1976, p 129).

R.M.Organ renvoie aux travaux de C.S.Smith (Smith, C.S. 1976) qui aurait expliqué la formation d'une surface d'origine comme dans le cas du ciseau de Jéricho et qui aurait montré que cette surface d'origine ne peut exister dans le cas du fer (Organ, R.M. 1988, p429). La discussion sur les travaux de Smith est exposée dans une autre partie de ce travail mais cette remarque permet de préciser la notion de surface d'origine chez R.M.Organ. La surface d'origine doit non seulement conserver les détails de surface mais également la forme de l'objet. Ainsi il écarte la possibilité de retrouver une surface d'origine sur les objets en fer en raison du soulèvement des produits de corrosion. Il ne conçoit pas la surface comme une limite.

La présence d'inclusions comme du carbonate de calcium provenant de la terre en contact avec l'objet se retrouve dans la couche de corrosion située au-dessus de la surface d'origine (Organ, R.M. 1988, p 429).

La persistance de la structure d'un métal coulé au sein des produits de corrosion est qualifiée de *"pseudomorph of cast structure"* ; elle provient de la corrodabilité plus importante de certaines phases par rapport à d'autres. La phase delta des bronzes serait la dernière à se corroder (Organ, R.M. 1988). En revanche, l'absence de structure pseudomorphe n'est pas une preuve que le métal ait été forgé ou martelé et non coulé, mais peut résulter d'une corrosion interdendritique ou intergranulaire. Dans ce dernier cas, l'interface entre le métal et les couches de corrosion est irrégulière *"ragged interface"*.

Organ soulève également le problème de la localisation de la surface d'origine par rapport à la corrosion active. Les chlorures responsables de ce processus sont présents dans des couches situées sous la surface d'origine et le dégagement de celle-ci peut modifier la stabilité de la corrosion (Organ, R.M. 1964, p 11).

Argent

Dans le cas d'objets en alliage argent-cuivre, la surface du métal subsistant est à la même place que la surface d'origine car les produits de corrosion du cuivre qui la recouvre se sont formés en raison de la dissolution sélective du cuivre. Le métal est moins riche en cuivre et donc d'une couleur plus blanche qu'il ne pouvait être : *"Thus, the surface of the metal object was left unchanged - we still had the shape of the object and that unchanged shape is now less riche in copper than it was. The surface of the metal is purer in silver - it is whiter than originally."* (Organ, R.M. 1976, p 114). Dans ce cas, la surface d'origine est donc localisée à la surface du métal restant.

Dans un article de 1976 à propos d'une coupe en argent (Organ, R.M. 1976), R.M.Organ parle de la surface d'origine située entre deux couches de chlorure d'argent, mais il ne s'attarde pas sur ce qui rend possible cette distinction microscopique et macroscopique de ces couches.

R.M.Organ mentionne la possibilité de séparer par brossage les couches de chlorure d'argent réduit par voie électrolytique ; ceci montre la présence d'une solution de continuité entre les couches de chlorures. Il introduit la notion d'image-miroir de la corrosion lorsqu'une excroissance de la corrosion correspond à un cratère : *"Notice also that we have substantially a mirror-image outside, in the crust, of the area inside that has been penetrated by mineralisation."* Il ajoute que ce phénomène peut être de grande importance pour le diagnostic du conservateur-restaurateur : *"So, if the conservator values this observation made of a cross-section, then he knows that if he sees a great wart on the outside of an object, then it is very likely that just beneath that wart the metal is particularly fragile. But the epidermis is still present! So there is still hope for restoration, for so-called cleaning."* Ce phénomène est possible lorsque la diffusion des espèces oxydées est verticale, soit perpendiculaire à la surface.

Dans son article remarquable sur l'étude et le traitement de la lyre en bois plaquée d'argent provenant d'Ur, il indique que la surface d'origine est localisée grâce à une fine couche de dépôts calcaires présents selon lui avant l'abandon dans la tombe. La feuille d'argent d'origine (*original cladding*) est constituée de chlorure d'argent et de nodules du métal d'origine. A travers le dépôt calcaire s'est constituée une couche brune de chlorure d'argent mélangé aux débris du sol d'enfouissement.

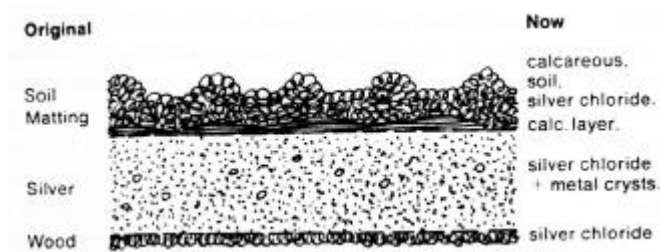


Figure 2.5. Stratigraphie de la feuille d'argent de la lyre provenant d'Ur (Iraq) (Organ, R.M. 1965, p 128).

Fer

Dans le cas des objets en fer, R.M.Organ souligne qu'il représente la pire chose que les conservateurs-restaurateurs peuvent rencontrer. Il ne croit pas en la possibilité de retrouver la surface d'origine mais il ne semble pas être non plus très familier avec ce métal : *"I do not believe there is ever a true original surface preserved in rusted objects. Many of my colleagues in Europe, however, believe that there are and that they can find them. I am not convinced of this at all, although a lower layer of black oxide can usually be found."* (Organ, R.M. 1976, p 137). En employant l'adjectif *"true"*, R.M.Organ fait implicitement référence à une définition de la surface d'origine qu'il ne révèle pas directement. Mais la suite de son exposé donne malgré tout quelques pistes lorsqu'il évoque le nettoyage mécanique guidé par la présence d'un décor, illustré par un schéma (Figure 2.6): *"In order to provide an epidermis, one is shown here defined by the presence of inlay, which does happen."* Il emploie le terme de forme des objets en fer (*shape*) et non de forme d'origine utilisée pour les objets en alliage cuivreux (*original shape*).

R.M.Organ semble donc définir une "véritable" surface d'origine comme une couche particulière de corrosion, visible de manière remarquable sur certains objets en alliage cuivreux comme le ciseau de Jéricho, et non comme une interface comme cela est le cas dans les objets en fer où il emploie le terme de fournir (*provide*) un épiderme. On retrouve l'importance donnée par R.M.Organ au mécanisme de la corrosion qui conserve ou même qui "fabrique" une surface d'origine. Ce phénomène est très différent dans le cas du fer et R.M.Organ ne développe pas la problématique du nettoyage des objets en fer comme celui des objets en alliages cuivreux ; il assimile même dans ce cas les opérations de nettoyage et de stabilisation de la corrosion alors qu'il les différencie pour les alliages cuivreux.

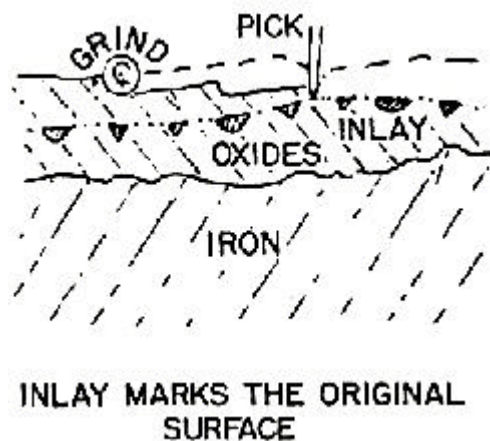


Figure 2.6 Nettoyage d'un objet en fer comportant des incrustations (Organ, R.M. 1976, p 138).

Plomb et étain

Dans le cas des objets en étain et en plomb, R.M.Organ n'évoque pas le problème de la surface d'origine alors même qu'il présente des objets complètement minéralisés, mais parle de changement d'aspect. Dans un article faisant allusion aux travaux de R.M.Organ sur le plomb, A.E.Werner indique que les détails de surface peuvent être inclus dans une couche épaisse et irrégulière de carbonate de plomb (cérussite) ou d'hydroxycarbonate de plomb (hydrocérussite) : "*.. lead coins, medals, ... may in the course of time corrode so badly that they become extremely fragile and all surface detail is a mass of corrosion products. In such cases removal of the corrosion by normal methods of treatment would render the objects worthless. It is therefore necessary to devise a special method of electrolytic reduction whereby the basic lead carbonate is reduced to massive lead which will remain in position on the object.*" (Werner, A.E. 1965, p98). Suit une description des conditions expérimentales qui conduisent au résultat suivant : "*Under these conditions the basic lead carbonate is reduced to a compact mass of lead which retains the original shape of the object, thus reserving all surface detail.*". Aucune explication n'est fournie de la raison pour laquelle la réduction d'une masse de carbonate de plomb conduit à révéler la surface d'origine alors que celle-ci est conservée au sein de cette masse. Il doit donc y avoir une hétérogénéité quelconque permettant ce phénomène : hélas, ce point n'est pas développé.

La notion de nettoyage

R.M. Organ définit l'objectif du nettoyage (*cleaning*) comme "révéler la forme, les inscriptions et les décors en dégageant les produits de corrosion jusqu'à la surface d'origine" (Organ, R.M. 1976). Faisant référence au livre de A.France-Lanord [France Lanord, 1965 #1485], il cite une autre intervention appelée "traitement" (*treatment*) qui consisterait à dégager les produits de corrosion sous la surface d'origine.

R.M.Organ présente un schéma révélant les quatre options de nettoyage joint ou non à une stabilisation (Figure 2.3) (Organ, R.M. 1976, p 125). Le nettoyage consiste à éliminer les produits de corrosion jusqu'à la surface d'origine, accompagné ou non d'une stabilisation. Mais R.M.Organ n'écarte pas la possibilité d'effectuer un décapage jusqu'au métal (*stripping*) dans certains cas. Après avoir rappelé l'intérêt des couches de corrosion, il admet que celles-ci puissent être totalement éliminées dans le cas d'un objet qui n'est pas unique mais dont la stabilisation serait impossible sans cette élimination (Organ, R.M. 1988).

R.M.Organ emploie le terme de *stripping* pour désigner une statue dont les couches de corrosion ont été éliminées en dessous de la surface d'origine : "*objects that appear to have been partially stripped of their corrosion crust to a level below the original surface ...*" (Organ, R.M. 1970). R.M.Organ introduit un parallèle entre la précision du nettoyage et la position de la surface d'origine dans les couches de corrosion lorsqu'il évoque la possibilité d'éliminer toutes les couches de corrosion (*stripping*) afin de permettre une stabilisation de la corrosion par élimination des chlorures : "*None of these stabilizing treatments permits any guarantee by the conservator that unwanted corrosion*

will never recur. There is one general method that does permit such a guarantee, but it is one that should never be applied lightly to an object of art. This method involves complete removal of the corrosion crust, including the cuprous oxide layer, under controlled conditions, completed by intensive washing. Naturally, if an original surface had been preserved within the crust, it will be irretrievably lost as a result of the treatment, but this is the price to be paid for complete removal of the cause of bronze disease. It may be considered to be not excessive if it happens that the original form, not surface detail, is important." (Organ, R.M. 1970, p 83).

Dans ce même article, il décrit le nettoyage comme un traitement "cosmétique" car destiné à améliorer l'apparence de l'objet et notamment l'élimination des excroissances (*excrecences*) afin de dégager la surface d'origine. Il met en garde contre des nettoyages mal conduits mais ne précise pas de quelle manière éviter les erreurs. Il oppose l'habileté nécessaire (*skilfully applied*) au danger des mains maladroites (*unskilful hands*) : il se réfère donc ici à l'expérience et à l'habileté pour découvrir la surface d'origine. Dans un article plus récent (Organ, R.M. 1988), il rapporte que de nombreux étudiants ont appris à localiser la surface d'origine sans présenter hélas comment cela leur a été enseigné : *"Innumerable students of conservation have been taught the use of tools to locate and expose such a surface while preparing a find for display."*

R.M.Organ accorda une attention particulière aux mécanismes de corrosion, ce qui constitue une évolution sensible par rapport aux travaux de H.J.Plenderleith. Les progrès de la microscopie permirent alors de nouvelles découvertes comme celle de la présence de structure métallurgique pseudomorphe. Très focalisé sur les alliages à base argent ou cuivre, il ne montre que peu d'intérêt sur le fer et ne croit pas à la conservation de traces de la surface d'origine dans les produits de corrosion du fer. Malgré les nouvelles informations apportées par une lecture fine de la corrosion, le problème de la localisation de la surface d'origine est encore considéré comme un problème de restauration plus que d'étude de la corrosion.

2.1.d H.Jedrzejewska (1961-1990)

Hanna Jedrzejewska, chimiste de formation, travailla à l'Université des sciences de Varsovie de 1930 à 1966 avant de prendre la direction du laboratoire de recherches du Musée national de Varsovie de 1957 à 1969 avant sa retraite. Elle continua de publier jusqu'en 1990.

Bibliographie consultée : (Jedrzejewska, H. 1961), (Jedrzejewska, H. 1962), (Jedrzejewska, H. 1964), (Jedrzejewska, H. 1972), (Jedrzejewska, H. 1976), (Jedrzejewska, H. 1989), (Jedrzejewska, H. 1990).

H.Jedrzejewska a montré un grand intérêt pour le problème de la surface d'origine. Son article du colloque de Spolète (Italie) en 1964 *"Corrosion processes in very ancient bronzes, the original form and surface of objects, preserved within the mineralized deposits"* (Jedrzejewska, H. 1964) constitue l'un des deux seuls articles antérieurs à 1998 comportant le mot "surface d'origine" dans le titre que nous avons retrouvés dans notre recherche.

Elle rappelle que la corrosion affecte la surface selon deux types de processus : les produits de corrosion restent in-situ ou ils sont transportés : *"Corrosion causes a gradual destruction of the original metallic surface of the antique object as the metal is being bitten away by chemical and electrochemical reactions. The products of these processes are either remaining at the place of conversion, or they are carried away from it and enter the soil or are deposited on the surface of the metal."* (Jedrzejewska, H. 1964).

La surface d'origine est présentée comme une particularité souvent située au sein de l'oxyde cuivreux : *"Among them (the corrosion layers) there often is, within the cuprous oxide products, a very interesting mineralized layer, which is keeping surprisingly well and in great detail the characteristics of the original surface, such as shape, ornamentation, tool marks, scratches, etc. even when the metallic surface has already gone to destruction."* . H.Jedrzejewska précise les informations apportées par la découverte de la surface d'origine : forme, décors, traces de fabrication et d'utilisation et dissocie la conservation de ces informations de la persistance d'un noyau métallique ; ce qui est une idée nouvelle pour l'époque.

H.Jedrzejewska en déduit une définition du nettoyage (*cleaning*) qu'elle oppose au décapage (*stripping*) : *"In the practice of conservation use is sometimes made of this fact (of course only in objects not stripped down to the metallic surface), and the original shape of deteriorated bronzes is restored by cleaning down just to the "surface" layer."* . La nuance apportée par *"sometimes"* montre que ce type de nettoyage n'est pas la règle. Ceci rejoint une remarque faite dans un article de 1961 où H.Jedrzejewska attire l'attention sur les inconvénients du décapage. Elle rappelle que le décapage est largement et prioritairement employé dans le but d'obtenir la stabilisation de la corrosion des bronzes mais précise des conséquences néfastes parmi lesquelles : *"in many cases the exposed raw surface no longer represents the authentic surface but is only some accidental boundary between the corroded metallic phase and the corrosion products."* (Jedrzejewska, H. 1961, p 135). Le décapage est jugé indispensable pour retrouver l'aspect métallique des objets ou découvrir des gravures sous les couches de corrosion mais, d'un autre côté, la conservation de la patine ou d'une partie de la patine est également jugé opportun.

La première, H.Jedrzejewska déplore le peu d'intérêt accordé au problème de la localisation de la surface d'origine : *"But no special attention to this very interesting phenomenon is being paid in the studies on the corroding properties of metals, on chemical characteristics of various layers or on conditions under which corrosion is taking place. The mechanisms which led to the formation and preservation of this layer is still far from being elucidated."* (Jedrzejewska, H. 1964). Cette attitude est restée sans suite.

D'après le bilan de ses observations sur des objets en bronze provenant d'Egypte et du Proche-Orient, la surface d'origine peut être présente sur tous les types d'objets classés en trois groupes (selon l'hypothèse de mécanismes de corrosion différents dus notamment aux rapports masse/surface) :

- ◆ Les objets constitués de tôle ou de feuille (*sheet-form*) comme les récipients, monnaies, etc. ;
- ◆ Les objets comportant un corps métallique massif (*thick body*) comme les statuettes coulées ;
- ◆ Les objets constitués de tôle plaquée avec un métal plus noble.

Dans la plupart des cas, la surface d'origine (*"surface" layer*) est composée d'oxyde cuivreux parfois recouvert d'une fine couche noire. Entre cette surface et le métal, les composés cuivreux sont prédominants. Au-dessus de cette surface, on retrouve une fine couche d'oxyde cuivreux et au-delà une croûte (*crust*) de composés cuivriques (Jedrzejewska, H. 1964). Elle ajoute que les produits de corrosion sont durs et microcristallins mais sans indiquer si des différences apparaissent entre les produits de corrosion situés au-dessous de la surface d'origine ou au-dessus. Seule remarque dans ce sens : la cuprite située au-dessous de la surface d'origine est dans de rares cas pulvérulente (Jedrzejewska, H. 1964).

H.Jedrzejewska en déduit des propriétés de la surface d'origine (*"surface" layer*) (Jedrzejewska, H. 1964) :

1. La surface d'origine représente avec beaucoup de détails les caractères de la surface métallique d'origine (*original metallic surface*) ;
2. Elle est très résistante à tous les processus de corrosion du métal ;
3. Elle est perméable au passage des ions à la fois du métal ou vers le métal ;
4. Elle s'étend plus ou moins régulièrement sur la surface du bronze même lorsque la corrosion du métal est différente ;
5. Elle est composée majoritairement d'oxyde cuivreux et est située au sein de composés cuivreux. Entre cette couche et le métal, des composés du cuivre monovalent peuvent se former ;
6. Il y a souvent une séparation naturelle entre la surface d'origine et la couche adjacente extérieure (*next outside layer of deposits*) ;
7. Ce phénomène semble être une propriété de beaucoup de bronzes antiques même s'il apparaît différemment.

En 1, H.Jedrzejewska donne une définition de la surface d'origine et distingue la surface d'origine actuelle (*"surface" layer*) et la surface métallique d'origine (*original metallic surface*).

Le mot choisi par H.Jedrzejewska ("*surface*" *layer*) que l'on pourrait traduire par couche de surface, montre qu'elle considère la surface d'origine comme une réalité physique possédant une épaisseur. Il s'agit davantage d'une couche que d'une interface lorsque aux points 5 et 6, elle donne des indications sur la localisation. Les points 2, 3 et 4 se réfèrent aux mécanismes de conservation. H.Jedrzejewska a l'intuition qu'un transport ionique au sein des couches de corrosion est indispensable à la préservation de cette surface. De plus elle suggère que la conservation de cette surface provient des phases initiales des mécanismes de corrosion et propose plusieurs hypothèses (Jedrzejewska, H. 1964, p 3) :

- a. Le ternissement à l'air de l'objet préalablement à son enfouissement qui apporterait une protection ;
- b. La dissolution sélective de certains composés de l'alliage durant l'enfouissement. Une surface ternie peut être plus sensible à cette attaque du métal mais dans tous les cas la surface est modifiée en composition et en structure ;
- c. Quelques composés déjà dissous peuvent se déposer sur la surface en film mince offrant une résistance à la corrosion.

1. Comment peut-on expliquer la couche de surface ("surface" layer) et ses propriétés ?
Elle n'a bien sûr aucune analogie avec les couches protectrices des métaux mais peut être comparée au placage de métaux plus nobles (cathodique par rapport au métal de base)
2. Pourquoi la couche de surface est-elle étendue régulièrement sur la surface du métal ?
Est-ce véritablement le cas ?
Cette propriété est-elle due à une réaction initiale à l'atmosphère (ternissement) ou provient-elle de mécanismes électrochimiques (regulated distribution of electrochemical processes) ?
3. Quelles sont la composition et la structure de la couche de surface ?
Est-elle composée d'une forme particulière de cuprite ou d'un réseau d'oxyde d'étain SnO_2 rempli par la cuprite ?
4. Des différences de composition et de propriétés existent-elles entre la couche de cuprite située au-dessous et au-dessus ?
5. Comment peut-on expliquer la tendance naturelle au clivage entre la couche de surface de cuprite et la couche supérieure adjacente ?
6. Quel est le rôle exact des ions chlorures et du chlorure cuivreux ? Est-il chimique ou électrochimique ?
La corrosion active affecte-t-elle davantage le métal ou les couches de corrosion de la surface (surface skin) ?
7. Existe-t-il des différences dans la composition et la structure des couches de corrosion des faces des objets en tôle ?
Est-ce symétrique comme le laisse supposer certaines monnaies antiques ?
8. A quelle profondeur les mécanismes de corrosion peuvent-ils encore agir dans le métal (into the body of the metal) ?
Est-ce essentiellement des phénomènes de surface ou, étant de nature électrochimique, ils peuvent pénétrer profondément dans le métal ?
9. Que deviennent les autres éléments (Sn, Pb, Zn, etc.) durant la corrosion ?
10. Quels sont les mécanismes secondaires possibles sur un bronze corrodé ?
11. Quelle est l'influence de la composition de l'alliage sur les conséquences de la corrosion ?
12. Quelle est l'influence de l'environnement sur les conséquences de la corrosion ?
13. Quelle est l'influence de la technique de fabrication de l'objet sur les conséquences de la corrosion ?

Tableau 2.1. Questions relatives à la couche de surface ("surface" layer) proposées par H.Jedrzejewska (Jedrzejewska, H. 1964, p 5).

Selon H.Jedrzejewska, la corrosion initiale conduit à une couche résistante à une dissolution. Une fois cette couche de surface formée - H.Jedrzejewska emploie également le terme de peau (*skin*) - la poursuite de la corrosion doit se faire à travers celle-ci ou au-dessous. Dans les mécanismes électrochimiques de poursuite de la corrosion, le métal est l'anode et la couche de surface peut être la cathode. Mais H.Jedrzejewska indique aussi que cette couche de surface peut agir comme une membrane et la cathode serait alors à l'extérieur de cette couche. Les conditions réductrices sous cette couche conduisent à la formation de composés monovalents au-dessous et les conditions oxydantes au-dessus à la formation de composés divalents à l'extérieur. Le transport d'ions Cu^+ se fait à travers la couche de surface vers l'extérieur, et inversement les anions chlorures pénètrent ainsi au cœur de l'objet grâce à cette membrane. Elle fait également référence aux propriétés de semi-conducteur de l'oxyde cuivreux.

Cette intuition du mécanisme de corrosion des bronzes appuyée sur les travaux de R.J.Gettens et de W.H.J.Vernon est remarquable car nombre de ces suppositions seront confirmées ultérieurement où

serviront de pistes de recherche. H.Jedrzejewska propose aussi une série de questions relatives à la compréhension de la surface d'origine dont nous présentons une traduction dans le Tableau 2.1.

H.Jedrzejewska s'intéresse ici au cas d'une corrosion non uniforme qui sera définie plus tard par L.Robbiola comme le type II. Curieusement, H.Jedrzejewska ne compare pas cette situation à celle de la patine (type I) où la conservation de la surface d'origine est évidente.

H.Jedrzejewska accorde beaucoup d'importance à la stratigraphie de la corrosion. L'observation de la corrosion doit être effectuée à la fois à partir de coupes transversales des couches de corrosion (*cross-section examination*) et par une abrasion progressive des couches à partir de la surface (*surface examination of layers*) (Figure 2.8) (Jedrzejewska, H. 1964), (Jedrzejewska, H. 1976, p 104). L'examen du métal restant est fait par coupes transversales pour éviter une destruction ponctuelle des couches trop profondes. Son propos se termine par un appel à l'établissement de procédures standard d'examen.

Dans un autre article, elle présente quatre exemples de bronzes (Figure 2.7).

Dans le cas d'une statuette égyptienne en bronze d'Isis et d'un chaudron (chaudron I), H.Jedrzejewska remarque une séparation facile au sein de la couche de cuprite : " *the natural zone of separation was in the red layer just beneath the green layer, and corresponded rather closely to the original surface of the object.*" (Jedrzejewska, H. 1961, p 137). La surface dégagée apparaît lisse et brillante (*smooth and shiny*). H.Jedrzejewska décrit ici implicitement plusieurs caractères : le clivage et le profil remarquable au sein de la couche de cuprite qui permet de retrouver la surface d'origine.

Mais dans le cas d'un chaudron (chaudron II) recouvert de carbonates de cuivre verts et bleus (malachite et azurite) la zone de séparation se trouvait entre le métal et les carbonates (Figure 2.7). Il est possible que dans ce cas, la couche de cuprite ait été trop fine pour être retrouvée.

L'indice de la séparation des couches n'est pas valable dans tous les cas comme sur un miroir étrusque où aucun clivage n'apparaît.

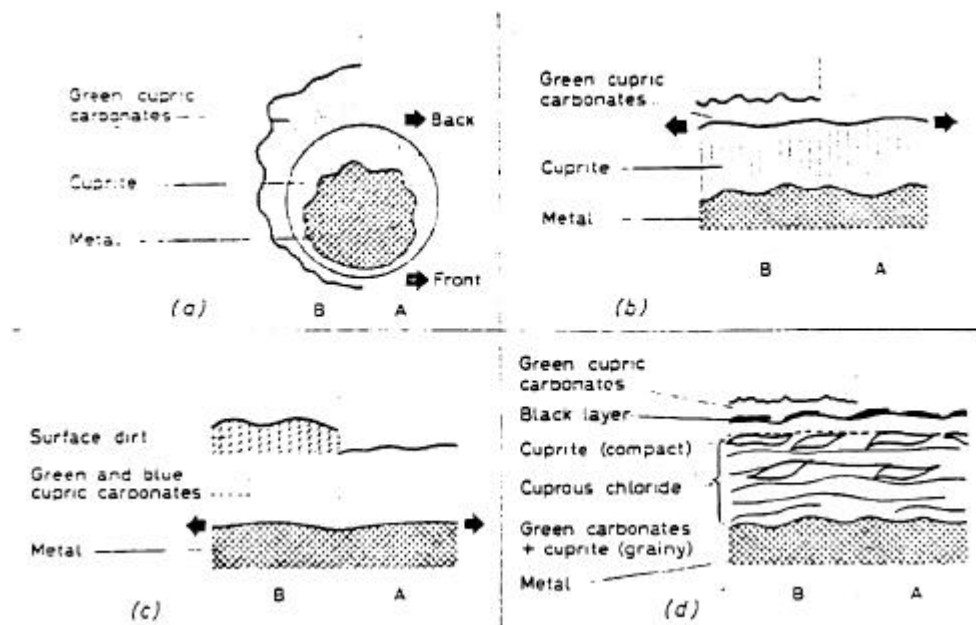


Figure 2.7. Stratigraphies de corrosion avant (B) et après nettoyage (A) de plusieurs objets en bronze : (a) statuette d'Isis, (b) chaudron I et (c) chaudron II, (d) miroir étrusque. Les flèches indiquent les zones de séparation (Jedrzejewska, H. 1961, p 138).

Dans son étude d'une statuette en bronze d'Amon fortement corrodée, H.Jedrzejewska mentionne une tendance naturelle vers la séparation entre les couches de corrosion extérieures et la surface d'origine (Jedrzejewska, H. 1976, p 102). Dans certaines zones, une surface lisse était visible sous les couches

de corrosion épaisses de plusieurs millimètres. Curieusement H.Jedrzejewska ne précise pas la stratigraphie de la corrosion.

Après avoir traité de la surface d'origine, H.Jedrzejewska présente les principes généraux et les difficultés du nettoyage en avertissant du danger de cette opération irréversible : *"In fact, cleaning is one of the major and most common operations in conservation, but it is also an irreversible process, something that is not always remembered. Thus, any kind of cleaning needs caution, restraint and practical experience. Sometimes it is even better to leave the object uncleaned for future generations to have something to worry about, but when the decision is for cleaning it is necessary to consider carefully what to do and how to do it."* H.Jedrzejewska insiste sur l'utilité d'une méthode et sur la nécessité d'établir un programme détaillé.

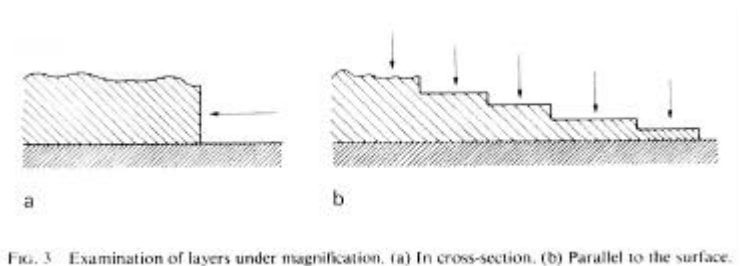


Figure 2.8. Methode d'observation de la stratigraphie de la corrosion : a. en coupe transversale, b. par sondage parallèle à la surface (Jedrzejewska, H. 1976, p 104).

Mais les indications précises sur le choix des techniques de nettoyage sont éludées : *"In each case the method of cleaning has to be individually adjusted to the state and kind of the object, and the cautious restorer will always expect the unforeseen to happen. It is of course impossible to give any strict directions for proceeding but the basic principles may be summarized as follows : destroy as little as possible, do not make things better than they are (e.g. by making them look as new), and preserve all possible evidence of the state before cleaning."* (Jedrzejewska, H. 1976, p 103). On ne peut que souscrire à de telles recommandations mais sur quelles indications le restaurateur peut-il se baser pour intervenir ?

H.Jedrzejewska développe ensuite les différentes techniques de nettoyage en préconisant d'éviter les techniques chimiques ou électrolytiques qui conduisent à la perte de la surface d'origine : *"If the shape of the original surface is preserved only by the products of corrosion, as is often the case, this will be lost."* Cette mise en garde est révélatrice de la pratique courante de ces techniques sans toujours beaucoup de discernement à cette époque.

Elle préconise ensuite certaines techniques de nettoyage mécanique, notamment celles employées sur la statuette d'Amon avec précision, détaillant les outils employés et leur manipulation. Concernant la localisation de la surface d'origine, H.Jedrzejewska reste vague : *"On a statuette of Isis, the original surface on the left arm was visible at a depth of about 6 mm where some of the crust was already missing. As there was no certainty that this really was the original surface and not some deep damage, work was begun in a place at the side, where the deposits were much thinner."* (Jedrzejewska, H. 1964, p 106).

Mais ne précisant pas la stratigraphie de la corrosion, ni les caractéristiques des couches de corrosion ayant permis la localisation de la surface d'origine et donc orienté le choix de ce nettoyage, il est difficile d'en tirer des informations particulières (Jedrzejewska, H. 1976). Il semble que le choix de la surface à dégager soit ici considéré comme évident. Cette "évidence" très relative repose en fait sur la perception particulière du restaurateur. La démarche justifiant son étude précédente de la surface d'origine (Jedrzejewska, H. 1964) ne trouve curieusement pas ici une application concrète.

L'article de 1964 reste fondamental en ce sens qu'il pose les principaux problèmes de localisation de la surface d'origine et précise des directions de recherche. Force sera de constater qu'il ne fût hélas pas suivi de beaucoup de conséquences. Une des raisons pourrait provenir du fait que les actes de ce

colloque ne semblent pas avoir été publiés ; ils sont conservés sous forme de 19 fascicules dans quelques bibliothèques. Dans ce cas, pourquoi H.Jedrzejewska n'a-t-elle pas repris ces questions dans une publication ultérieure notamment dans *Studies in Conservation* ? Il est surprenant de constater que cet article présentant le problème de la localisation de la surface d'origine soit resté confidentiel, que son contenu n'ait pas été repris dans une revue largement diffusée. Faut-il y voir le signe d'un accueil réservé de la communauté scientifique face aux questions soulevées par H.Jedrzejewska ? Nous sommes enclins à le croire d'autant que cette manière de poser ce problème ne se retrouve pas dans les publications contemporaines, dont on sait que H.Jedrzejewska connaissait leurs auteurs.

2.1.e E.A.Dowman (1970), A.C.Western (1972)

E.A.Dowman

Elizabeth A.Dowman publia en 1970 un manuel sur la conservation en archéologie qui présente les interactions entre le sol et les différents matériaux ainsi que les méthodes de terrain pour la conservation immédiate des objets (Dowman, E.A. 1970).

E.A.Dowman mentionne que les objets en fer provenant de milieu marin peuvent être transformés en une concrétion de sédiments marins mélangés à des sulphures de fer. Cette concrétion représente parfois un moule de la forme de l'objet : *"a mould of the shape of the original object."* (Dowman, E.A. 1970, p 46). La technique de moulage est décrite en détail à la page 146.

Puis E.A.Dowman rappelle que l'élimination des produits de corrosion peut conduire à la perte de la forme d'origine : *"The removal of corrosion products may remove the source of information of the original composition of an alloy or evidence of buried environment as well as, perhaps, destroying the original shape of the object."* (Dowman, E.A. 1970, p141). Pour identification, le nettoyage des bronzes peut être envisagé sur le chantier de fouille par des techniques chimiques plus rapides que les techniques mécaniques lorsque la corrosion n'est que superficielle car E.A.Dowman précise que la surface d'origine est conservée dans les couches de corrosion : *"Even where a reasonable core of metal remains the original surface of a bronze object may lie within a mineralization product."* (Dowman, E.A. 1970, p 143).

La notion de surface d'origine est donc bien présente dans cet ouvrage portant sur la conservation sur le terrain montrant que cette notion était répandue du moins parmi les restaurateurs.

A.C.Western

En 1972, A.C.Western, conservateur-restaurateur à l'Ashmolean Museum (Oxford, UK) propose un classement des objets en fer en 3 groupes (Western, A.C. 1972) :

- a. *"Solid iron objects : those which have enough surviving metal and enough shape to be cleaned by electrolytic methods. ;*
- b. *Corroded objects of medium strength : those which have a reasonable amount of shape and strength but not a great deal of metal left, to be washed free of soluble chlorides and impregnated ;*
- c. *Fragile objects with little or no surviving metal : those which are very fragile and have virtually no metal left..."*

A.C.Western en conclut que les objets des groupes a et b pourront être conservés peut-être indéfiniment mais que ceux du groupe 3 n'ont pas beaucoup d'avenir. L'on n'était pas encore conscient que les objets complètement minéralisés posent moins de problème de conservation à long terme en raison de la disparition du métal. Ce même présupposé sur le "bon état" de l'objet est sous-jacent à la présentation du nettoyage. Les objets du groupe a sont traités par les techniques électrolytiques décrites par Plenderleith.

Pour les objets du groupe b, il propose un nettoyage mécanique : *"Many objects, however, are considerably mineralised and do not have a large amount of metal remaining. For these it is only possible to trim down by hand through the layers and lumps of corrosion, wherever these can safely be removed, in order to reveal the original shape and detail, etc."*, de même que pour

les objets du groupe c, mais avec des restrictions: *"when iron objects are too fragile to withstand the boiling process for the removal of chlorides, there may nevertheless be enough of the shape remaining in the corrosion to be significant, and efforts must be made to preserve them."*

A.C.Western parle de forme d'origine sans indiquer comment la retrouver. Ce point de vue est tout de même très différent de celui présenté par H.J.Plenderleith seize ans auparavant mais dont une nouvelle édition révisée avec Werner venait d'être publiée. L'on perçoit ici le décalage de la pratique de la conservation avec certains ouvrages très renommés et largement diffusés. Mais ce point de vue diffère également de celui de R.M.Organ ; cet article montre bien les connaissances acquises par certains conservateurs-restaurateurs grâce à la proximité des objets.

2.1.f M.Ronchi (avant 1982) M.Leoni (1984)

M.Ronchi

Dans les années 1970, le Centro di Restauro dépendant de la Soprintendenza Archeologia della Toscana à Florence (Italie) diffusa un document tapuscrit écrit sous la direction de Mirian Ronchi sur la conservation des objets métalliques archéologiques (Ronchi, M. s.d.).

Dans cet ouvrage, la restauration est définie comme l'ensemble des procédés qui conduisent l'objet dans un état qui reflète soit sa forme et sa fonction d'origine, soit son histoire, et qui le soustraient ou du moins neutralisent ce qui peut constituer un danger pour sa conservation future en liaison avec sa destination : *"L'insieme di procedimenti che portano l'oggetto ad assumere un aspetto che rifletta sia la sua forma e funzione originale, sia la sua storia, liberandolo a almeno neutralizzando quanto possa costituire "sicuro" pericolo per il futuro, in relazione alla sua destinazione."* (Ronchi, M. s.d., p 3).

Traduction proposée : *"L'ensemble des procédés qui amènent les objets à revêtir un aspect traduisant leur forme et leur fonction d'origine, mais aussi leur histoire, en les libérant ou, au moins, en neutralisant tout ce qui pourrait comporter un danger "avéré" pour le futur, en relation à leur destination"*.

La recherche de la forme d'origine peut faire partie des objectifs des traitements. La patine est définie par une conservation fidèle de la forme d'origine : *"L'insieme dei prodotti di corrosione stratificati sull'oggetto, chimicamente stabili che seguono con buona fedeltà i rapporti di massa dell'oggetto."* Traduction proposée : *"L'ensemble des produits de corrosion stratifiés sur l'objet, chimiquement stables, qui suivent avec une bonne fiabilité les rapports de masse de l'objet."*

Dans le cas des alliages cuivreux, M.Ronchi parle de la forme d'origine qui peut être dégagée en plusieurs étapes mais il ne spécifie pas les indices permettant de contrôler le nettoyage : *"Ovviamente è preferibile, ove possibile, una iniziale eliminazione delle parti che non costituiscono i prodotti di corrosione provenienti dal reperto, usando i metodi già citati. A questo punto, in accordo con l'archeologo, il restauratore asporterà quelle conrezioni che determinatamente sfigurano l'oggetto senza per questo pretendere di riportarlo alla presunta forma originale."* (Ronchi, M. s.d., p 55).

Traduction proposée : *"Évidemment il est préférable, si possible, d'éliminer préalablement les parties qui ne constituent pas les produits de corrosion provenant de l'objet, en utilisant les méthodes déjà indiquées. A ce moment, en accord avec l'archéologue, le restaurateur éliminera les concrétions qui défigurent l'objet de façon déterminante, sans avoir pour autant la prétention de le ramener à sa forme d'origine présumée."*

Il fait ici référence à des dépôts ou sédiments éventuels mais il rappelle aussi que les produits de corrosion se sont formés au détriment de l'objet et donc qu'ils font partie de l'objet et ne doivent pas être enlevés sans discrimination : *"Il reperto bronzeo pulito de tutti i prodotti incrostanti (terra, calcare, etc.) si presenta al restauratore non col suo aspetto metallico, ma coperto di prodotti di corrosione provenienti dal reperto. Quindi i prodotti di corrosione facevano parte dell'oggetto, e come tali non possono essere indiscriminatamente eliminati."* (Ronchi, M. s.d., p 56).

Traduction proposée : *"La pièce en bronze, nettoyée de tous les produits incrustants, (sédiments terreux, calcaire, etc...) ne se présente pas au restaurateur avec son aspect métallique, mais couverte de ses produits de corrosion. Donc, les produits de corrosion faisaient partie de l'objet par conséquent ils ne peuvent pas être éliminés indifféremment."* Mais M.Ronchi ne précise pas comment peut être faite la distinction entre ceux qui peuvent être ôtés et les autres.

La corrosion sélective des alliages cuivre-argent est présentée, indiquant que les produits de corrosion du cuivre recouvrent la surface d'argent. A ce titre, ils fournissent des indices pour le nettoyage. La notion d'indice est introduite mais la surface d'origine n'est pas mentionnée dans cette explication (Ronchi, M. s.d., p 87).

De même, lorsque l'argent est recouvert de concrétions terreuses ou calcaires, une couche constituée uniquement de produits de corrosion de l'argent (et donc exempte d'éléments du sol) indique la surface (Ronchi, M. s.d., p 89).

"La differenza sostanziale si avrà quando in prossimità della superficie si troveranno, in certi casi, solo i prodotti di corrosione dell'argento." (Ronchi, M. s.d., p 89). Traduction proposée : *"La différence substantielle sera lorsqu'en certains cas, on trouvera à proximité de la surface seulement les produits de corrosion de l'argent."*

Dans le cas des objets en fer, M.Ronchi souligne la grande difficulté de conduire le nettoyage car les indices sont peu nombreux pour "imaginer" la forme. Le risque de produire un faux est important car il n'y a pas de distinction entre les indices du nettoyage (les caractéristiques des produits de corrosion) et le résultat escompté du nettoyage (une forme envisagée).

"Quanto brevemente accennato imporrà quindi un sistema di restauro di particolare difficoltà, soprattutto alla ricerca di una forma che solo alcuni indizi, (e questo nei casi fortunati) ci permettono di "immaginare". In tali casi si rischia sempre la possibilità di un "falso", intendendo con tale termine la possibilità nella pulitura di eliminare delle incrostazioni che si ritengono non aderenti alla forma immaginata e viceversa. Nel caso quindi di tale operazione il conservatore deve procedere in stretto contatto con l'archeologo ed ambedue, scevri da pregiudizi, eliminare quanto sicuramente sono corrosioni deturpanti localizzate, facendo permanere sull'oggetto quanto può essere motivo di dubbio ragionato." (Ronchi, M. s.d., p 102).

Traduction proposée : *"Ce que nous avons brièvement présenté, exige donc un système de restauration de difficulté particulière, à la recherche surtout d'une forme que seulement quelques indices (et cela dans le plus heureux des cas) nous permet d'imaginer. Dans des cas semblables, on risque toujours un "faux" et par ce terme on évoque la possibilité, en phase de nettoyage, d'éliminer des incrustations jugées inconcevables avec la forme imaginée et vice-versa. Dans une telle opération, le conservateur (restaurateur) doit procéder en rapport étroit avec l'archéologue et tous les deux, sans préjugés, élimineront tout ce qui sûrement correspond à des corrosions défigurantes localisées, en laissant sur l'objet tout ce qui peut être motif de doute raisonné."*

La collaboration souhaitée avec l'archéologue a pour objectif de pallier l'insuffisance d'indices pour décider de l'objectif concret du nettoyage.

La forme d'origine est présente dans les produits de corrosion qui ne doivent pas être éliminés. M.Ronchi parle d'empreinte de la matrice métallique dans les produits de corrosion : *"Salvo nei casi in cui è determinabile la forma originale, tali prodotti di corrosione non devono essere eliminati in quanto potrebbero figurare forme impresse nella matrice metallica. In ogni caso bisogna ricorrere all'archeologo per risolvere tali dubbi. (...) Da rilevare inoltre che i prodotti di corrosione nella maggior parte dei casi costituiscono il reperto e quindi in quanto tali non devono essere asportati."* (Ronchi, M. s.d., p 107).

Traduction proposée : *"Sauf dans les cas pour lesquels la forme originale est déterminable, ces produits de corrosion ne doivent pas être éliminés, car des formes pourraient être imprimées dans la matrice métallique. En tous cas, il faut consulter l'archéologue pour résoudre de tels doutes. (...). Il faut en outre souligner que les produits de corrosion, dans la majorité des cas, définissent l'objet et donc pour cela, ils ne doivent pas être éliminés."*

Dans le cas des monnaies, Ronchi rappelle l'impératif de lisibilité des décors et des inscriptions, ce qui conduit à considérer la conservation de la patine de manière différente des autres objets en alliage cuivreux. Le nettoyage peut être plus profond si cela permet de révéler les détails du décor. De même la patine ne sera conservée que si elle suit parfaitement les décors (Ronchi, M. s.d., p 116).

Nous retrouvons développée par M.Ronchi une attitude très proche de celle d'A.France-Lanord ; le nettoyage doit être effectué en liaison étroite avec l'archéologue. Cette collaboration n'est pas évoquée dans les mêmes termes et pour les mêmes raisons par d'autres auteurs comme R.M.Organ. La position d'archéologue de M.Ronchi et d'A.France-Lanord est sûrement une des raisons principales.

M.Leoni

En 1984, Massimo Leoni, métallurgiste et chimiste à l'Istituto Sperimentale dei Metalli Leggeri à Novara (Italie) publie un ouvrage général sur la métallurgie des objets métalliques intitulé *"Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte, Corrosione e conservazione dei manufatti metallici"* (Leoni, M. 1984). Il a étudié de nombreux objets du point de vue métallurgique ou relatif à la corrosion depuis le début des années soixante notamment avec C.Panseri (Panseri, C. et Leoni, M. 1963), (Leoni, M. s.d.).

Dans son livre de 1984, M.Leoni présente les phénomènes de corrosion du point de vue du métallurgiste en s'intéressant avant tout à l'interface métal/produits de corrosion ou aux mécanismes de corrosion interdentritique ou intergranulaire (Leoni, M. 1984, p 72 et 78). Il présente les constitutions des stratigraphies de corrosion des objets archéologiques en bronze et en fer sans évoquer la surface d'origine (Leoni, M. 1984, p 87 à 90).

2.1.g P.Eichhorn (1975-1985)

Peter Eichhorn, restaurateur spécialisé dans les métaux archéologiques, travailla au Württembergisches Landesmuseum de Stuttgart (Allemagne).

Bibliographie consultée : (Eichhorn, P. 1985), (Eichhorn, P. 1983), (Eichhorn, P. 1975), (Eichhorn, P. 1982), (Eichhorn, P. 1986).

P.Eichhorn emploie les termes suivants : *"originale Oberfläche"*, *"ursprüngliche Form und Oberfläche"*, *"ehemals originale Oberfläche"*. Que pourrait signifier cette dernière expression "surface d'origine d'autrefois" ?

La restitution de la forme d'origine est, pour P.Eichhorn, l'un des deux objectifs principaux de la conservation-restauration. Pour y parvenir, les interventions doivent s'appuyer sur l'intuition et l'habileté manuelle en liaison avec les connaissances archéologiques : *"Der Restaurator wird bei der Suche nach der ursprünglichen Form eines Gegenstandes mit einem hohen Grad an Einfühlungsvermögen und manueller Geschicklichkeit in Verbindung mit einem fundierten Wissen um Stile einheimischer, möglichst auch klassischer und vor- und frühgeschichtlicher Epochen die den Bronzegegenstand entstellenden Korrosionsschichten abtragen, also den bestehenden Zustand, die jetzige äußere Form des Gegenstandes verändern müssen. Die dabei notwendigen Eingriffe in die vorhandene Substanz (zu der alle Korrosionsprodukte gehören) sind nicht mehr rückgängig zu machen."* (Eichhorn, P. 1985, p 149).

Traduction proposée : *"Le restaurateur retirera les couches de corrosion inesthétiques de l'objet en bronze avec un haut degré d'intuition et d'habileté manuelle pour rechercher la forme originale d'un objet en liaison avec les connaissances établies des styles locaux tant des époques classiques que préhistoriques et protohistoriques, et devra modifier l'état de conservation et la forme extérieure actuelle de l'objet. Ces interventions envisagées sur la matière même (à laquelle tous les produits de corrosion appartiennent) sont irréversibles."*

P.Eichhorn fait appel d'une part, à l'habileté et à l'intuition et d'autre part, aux connaissances archéologiques à l'instar de A.France-Lanord ou M.Ronchi.

P.Eichhorn soulève la question du choix de nettoyage basé sur la considération de l'objet comme document historique ou archéologique ou comme œuvre d'art. La simple élimination d'une couche de corrosion verte ou bleue modifie considérablement l'aspect et d'autre part l'on peut considérer que ces

produits de corrosion font aussi partie de l'objet et qu'ils "racontent" l'histoire de l'objet : " *mit dem grünblauen Überzug habe der Gegenstand "so viel erzählt, jetzt, nach der Restaurierung sei er "nackt".*" (Eichhorn, P. 1985, p 149). Traduction proposée : " Avec la couche bleu-vert, l'objet "a beaucoup raconté, maintenant, après la restauration, il est nu".".

Mais P.Eichhorn répond lui-même à cette question en posant la priorité de l'élimination partielle des couches de corrosion jusqu'à la surface d'origine pour deux raisons :

- La conservation de l'objet ;
- La compréhension et la connaissance de l'objet.

"Diesen verständlichen Ansichten muß jedoch entgegengehalten werden: Erst durch die Entfernung (eines Teils) dieser Korrosionsauflagen, die sich über die ehemals originale Oberfläche gebildet haben, wird ein archäologisches Objekt in den Zustand gebracht, der für seine effektivste Konservierung notwendig ist! Und: erst der wieder in seine ursprüngliche Form und Oberfläche gebrachte Gegenstand kann den Beschauer zu einem klaren Urteil verhelfen, erlaubt den Wissenschaftlern und Technikern, exakte Beobachtungen anzustellen." (Eichhorn, P. 1985, p 149).

Traduction proposée : "On doit faire plusieurs objections à ces points de vue compréhensibles : tout d'abord, par l'élimination partielle de ces couches de corrosion qui se sont formées au-dessus de la surface d'origine, l'état de l'objet a besoin d'être modifié pour sa conservation efficace. D'autre part le fait que l'objet retrouve sa forme et sa surface d'origine permet au spectateur d'avoir une idée claire de l'objet et aux scientifiques et aux techniciens de recueillir des observations exactes."

P.Eichhorn rappelle que la couleur des bronzes dépend aussi des méthodes de restauration et influence la perception des bronzes. Cette mise au jour de la surface d'origine conduit à un important changement de couleur des objets en bronze puisque la "surface d'origine d'autrefois" est maintenant de la couleur de l'oxyde de cuivre (Figure 2.9). Toutefois il admet que l'état final idéal d'une restauration doit être envisagé par la mise au jour de la surface d'origine quelle que soit sa couleur. - il fait ici référence à l'article de Hermann Born publié dans le même ouvrage. Si les couleurs des objets en bronze sont très différentes selon les milieux d'enfouissement et la composition du métal, les changements et les progrès des méthodes de restauration ont aussi conduit à des modifications de la "couleur-type" des bronzes pendant longtemps "couleur-or" puis "vert" lorsque les méthodes électrolytiques ont été progressivement abandonnées.

P.Eichhorn indique que l'on est sorti de cette dichotomie "couleur or-vert" depuis la découverte de la surface d'origine qu'il situe dans les années 60 : " *Schließlich wurde die -in den vergangenen Jahrzehnten sicherlich immer wieder eher zufällig als bewußtfreigelegte - originale Oberfläche durch moderne naturwissenschaftliche Untersuchungen in den Korrosionsschichten als tatsächlich existierend nachgewiesen. Das geschah vor etwa zwanzig Jahren, und seither gilt ihre Auffindung und Freilegung als das Ziel aller restauratorischen Arbeiten. Dies akzeptierend wird man sich immer mehr an "rote", an "braune" und an "schwarze" Bronzeobjekte gewöhnen müssen.*" (Eichhorn, P. 1985, p 150).

Traduction proposée : "Enfin dans les dernières décennies plutôt comme toujours par hasard que consciemment, l'existence de la surface d'origine fût prouvée grâce aux moyens d'examen scientifiques. Cela se produisit il y a vingt ans environ et depuis, sa découverte et sa mise au jour sont considérées comme le but de tous les travaux de restauration. En considérant ceci, on devra s'habituer de plus en plus aux objets de bronze "rouges", "bruns" et "noirs".".

Dans cette citation importante, P.Eichhorn place fort justement le début d'une reconnaissance de la surface d'origine des bronzes dans les années 60 et cite l'article de H.Jedrezewska paru en 1976 (mais pas celui du colloque de 1964 qu'il ne semble pas connaître) ainsi que les travaux de R.M.Organ. Il semble oublier à ce propos G.A.Rosenberg qui évoque continuellement la surface d'origine, montrant ainsi que les conclusions de G.A.Rosenberg n'ont pas été suivies sur ce sujet malgré les fréquentes citations qu'il fait de son livre.

Lorsque P.Eichhorn parle de preuves apportées par les moyens d'examen et le changement envers les objectifs de la restauration, il est probable qu'il évoque l'"école allemande" et son propre point de vue car l'existence d'une surface d'origine même sur les bronzes n'a pas fait l'objet de beaucoup de commentaires notamment parmi les quelques auteurs qu'il cite en bibliographie comme Plenderleith ou Stambolov.

P.Eichhorn présente ensuite les techniques de mise au jour de la surface d'origine (nettoyage) en fonction des états de conservation et de la profondeur de la corrosion.

Dans le cas d'une corrosion profonde sans pulvérulence des produits de corrosion, il estime que la surface d'origine est conservée bien qu'elle puisse être déplacée par une corrosion "gonflante" (*"aufblähende" Korrosion*) (Eichhorn, P. 1985, p 159). Dans ce cas, P.Eichhorn écarte les traitements chimiques ou électrochimiques car ils ne permettent pas de conserver la surface d'origine contrairement aux techniques mécaniques en raison soit de l'hétérogénéité de la localisation de la surface d'origine dans les couches de corrosion, soit de la nature chimique identique des produits de corrosion de part et d'autre de la surface d'origine (*"Die Säure kann nicht denken"* : "l'acide ne peut pas penser !") (Figure 2.9).



Figure 2.9 Deux statuettes d'Osiris en bronze. A gauche : statuette nettoyée à l'aide d'un bain d'acide. Les produits de corrosion ont été éliminés en grande partie révélant les irrégularités de la corrosion et conduisant à des lacunes où le métal était complètement corrodé. A droite : statuette nettoyée mécaniquement jusqu'à la surface d'origine à l'aide d'un burin de graveur électrique (Eichhorn, P. 1985, p 154 et 157).

Les objectifs qu'il indique ensuite constituent des indices évidents de la surface d'origine (Eichhorn, P. 1985, p 159) :

- Éliminer les concrétions calcaires ;
- Préserver les restes de textiles, de bois ou de cuir ;
- Conserver les restes de soudure (plomb, étain) ;
- Préserver les incrustations ou les placages de cuivre, d'argent ou d'or ;
- Conserver les parties émaillées.

Puis il classe les bronzes en plusieurs groupes et donne des indications sur ce qui doit être éliminé (Eichhorn, P. 1985, p 161) :

1. Avec une patine noble : c'est-à-dire une surface lisse, brillante comme un émail, recouverte seulement de massifs de concrétions calcaires ou des sédiments à éliminer ;

2. Recouverts d'une mince couche de corrosion d'oxyde à éliminer : *"In sehr vielen Fällen befindet sich unter derartigen dünnen Auflagen die ehemals originale Oberfläche in Form einer Oxidschicht, die man als Edelpatina bezeichnen kann."* Traduction proposée : "Dans de très nombreux cas, la surface autrefois d'origine se trouve sous des sortes de couches minces en forme de couche d'oxyde que l'on peut désigner comme la patine noble". La corrosion du métal est faible dans ces cas.
3. Recouverts d'une épaisse couche de corrosion : *"Die Tatsache, daß in den Korrosionsschichten sogar stark zersetzter, dadurch "aufgeblähter" Bronzeobjekte die ehemals originale Oberfläche oft noch als dünne Oxidschicht erhalten ist (Figure 2.10), verlangt deren Auffindung und Freilegung, auch wenn der Zeitaufwand dafür beträchtlich sein mag. Die über der Originaloberfläche liegenden Korrosionsprodukte heben sich bei einem entsprechend stark angesetzten Druck ab, platzen von ihr weg."* Traduction proposée : "Le fait que dans les couches de corrosion même fortement déformées comme sur les objets de bronze "gonflés", la surface autrefois d'origine est encore souvent conservée en tant que mince couche d'oxyde (Figure 2.10), exige sa découverte et sa mise au jour même si cela prend beaucoup de temps. Les produits de corrosion se trouvant sur la surface d'origine se soulèvent sous une forte pression exercée et s'en détachent en éclatant."
4. Complètement corrodés. Dans ce cas, ils nécessitent une consolidation préalable au nettoyage : *"Eine Auffindung der originalen Oberfläche, die in den brüchigen, mürben Korrosionsprodukten zweifellos noch vorhanden sein wird, würde sich äußerst schwierig gestalten, ja ist durch die Festigung, durch das Verkleben unmöglich geworden. Ein Abschleifen der gehärteten Ablagerungen bis auf die eher vermutete als nachweisbare originale Oberfläche ist in jedem Fall dann möglich (siehe: Bronzegegenstände mit starken Korrosionsauflagen)." (Eichhorn, P. 1985, p 162).* Traduction proposée : "Une découverte de la surface d'origine qui sera sans aucun doute encore présente dans les produits de corrosion fragiles et tendres, se révélerait extrêmement difficile et serait en fait probablement impossible en raison de la consolidation et du collage. Une abrasion des dépôts consolidés jusqu'à la surface d'origine, plutôt supposée que démontrée, est dans tous les cas encore possible (voir les bronzes recouverts d'une épaisse couche de corrosion)".



Figure 2.10 Coupe transversale des couches de corrosion d'un bronze très corrodé (grossissement x100) : à droite le bronze avec la cuprite, à gauche les couches de corrosion (cuprite rouge, malachite verte) avec la ligne sombre de la surface d'origine. Les couches de corrosion sont séparées à la limite supérieure de cette zone floue et imprécise (Eichhorn, P. 1985, p 158).

Dans le cas n°3 des bronzes recouverts d'une épaisse couche de corrosion, P.Eichhorn indique que sous l'influence d'une pression, les produits de corrosion situés au-dessus de la surface d'origine se soulèvent et se séparent ou éclatent. Il y a donc une tendance à une séparation préférentielle au niveau de la surface d'origine (Figure 2.10). Ce nettoyage s'effectue à l'aide du burin de graveur électrique (*Fasserhammer*) et nécessite une sensibilité tactile (*Fingerspitzengefühl*). Lorsque ce clivage ne se produit pas, P.Eichhorn conseille de meuler les couches de corrosion supérieures afin de les amincir et ensuite de reprendre le nettoyage avec le burin de graveur.



Figure 2.11 En faisant sauter d'épaisses couches de corrosion apparaît la surface d'origine brillante comportant de fines traces de fabrication (sur une pièce de harnachement celtique en bronze provenant de la tombe de Hochdorf) (Eichhorn, P. 1985, p 160), (Eichhorn, P. 1983, p 130).

P.Eichhorn précise alors ses critères de reconnaissance : *"Unübersehbar zeigt sie sich dann als glatte, geschlossene Oberfläche mit einem schwachen, öfters auch deutlichen Glanz."* (Eichhorn, P. 1985, p 161). Traduction proposée : *"La surface d'origine apparaît alors d'une manière flagrante, lisse, compacte avec un éclat faible et souvent clair."* Les produits de corrosion sont d'une couleur rouge au-dessus de la surface d'origine et deviennent brun-rouge sur cette surface (Eichhorn, P. 1983, p131). Cette couche sombre est très fine et peut parfois n'avoir de 10 µm d'épaisseur.

Les mécanismes de formation de cette couche sombre restent inconnus. P.Eichhorn indique que la couche de cuprite proche du métal peut contenir du plomb et de l'étain provenant du métal de base, alors que la couche de cuprite située au-dessus ne contient ni plomb, ni étain (Eichhorn, P. 1983, p 132).

Mais dans certains cas, P.Eichhorn précise que ce clivage ne se produit pas. Il recommande alors d'employer des moyens abrasifs (meulage, scalpel) mais ne précise pas sur quels autres indices le nettoyage peut être conduit. C'est également le cas des bronzes complètement corrodés sur lesquels il n'est pas envisageable d'utiliser cette propriété de clivage soit en raison de l'impossibilité d'exercer une pression mécanique sans dommage, soit à cause d'une consolidation préalable souvent nécessaire. Dans ces cas, P.Eichhorn indique que la surface d'origine est plutôt supposée que démontrée. Ceci montre les limites de l'utilisation du clivage comme indice de localisation de la surface d'origine.

P.Eichhorn termine son panorama des problèmes de conservation et de restauration des bronzes archéologiques par le mot de la fin (*Schlußwort*) : *"Trotz der Überzeugung, auch in den Arbeitsbereichen Restaurierung und Konservierung bleibe "alles im Fluß", kann doch mit einiger Sicherheit gesagt werden, daß die Techniken der Restaurierung archäologischer Bronzeobjekte im wesentlichen sich nicht mehr verbessern oder verändern werden. Jedoch auf dem Gebiet der Konservierung werden weitere Entwicklungen zu erwarten, im Hinblick auf die immer aggressiveren Umweltbedingungen sogar notwendig sein."* (Eichhorn, P. 1985, p 167).

Traduction proposée : *"Malgré la conviction que tout reste "en cours", également dans le milieu de la restauration et conservation, on peut avancer pourtant, avec une relative certitude, que les techniques de la restauration des objets archéologiques en bronze ne s'amélioreront pas ou ne changeront pas pour l'essentiel. Mais dans le domaine de la conservation on peut s'attendre à d'autres développements rendus nécessaires compte tenu des conditions environnementales de plus en plus agressives."*

Dans un article concernant les pratiques de conservation-restauration des objets en fer dans les ateliers allemands, P.Eichhorn évoque très rapidement le nettoyage en basant la découverte de la surface d'origine principalement sur l'interprétation des radiographies X : *"Nach den konservierungstechnischen Arbeiten beginnt die Restaurierung der Eisengegenstände mit Abheben, Abschleifen oder Abstrahlen der Oxydauflagen bis zur erwiesenen oder vermuteten Originaloberfläche des Objektes; in Ausnahmefällen werden während der Freilegung noch*

Röntgen-Zwischenaufnahmen angefertigt, so daß dünne Auflagen und Punzierungen eher gefunden werden können." (Eichhorn, P. 1975, p 77).

Traduction proposée : *"Après les travaux techniques de conservation, la restauration des objets en fer commence en décollant, abrasant ou sablant les couches d'oxyde jusqu'à la surface d'origine prouvée ou supposée de l'objet ; dans les cas exceptionnels on réalise des clichés radiographiques intermédiaires pendant la mise au jour afin que les couches minces et les traces de ciselure puissent être révélées."*

Il ne donne pas d'autres détails sur l'aspect ou la nature des couches de corrosion mises au jour.

Dans le cas des objets ayant subi un passage au feu et recouvert d'une patine de feu (Brandpatina), il préconise l'emploi du sablage : *"Oxydschichten auf Eisenfunden, die ursprünglich durch einen Brand ausgeglüht wurden und dadurch eine sogenannte Brandpatina erhielten, zeigen nach Abstrahlen mit dem Airbrasive-Gerät ihre originale Oberfläche."* (Eichhorn, P. 1975, p 77).

Traduction proposée : *"Les couches d'oxyde primitivement formées suite à un incendie sur les objets en fer, qui sont ainsi recouverts d'une patine de feu, révèlent leur surface d'origine après un sablage."*

On peut en déduire que les produits de corrosion situés au-dessus de la surface d'origine présentent une dureté inférieure à ceux constituant la "patine de feu" ou une adhésion moindre mais P.Eichhorn n'apporte pas de précision.

P.Eichhorn place la surface d'origine au cœur des problèmes de restauration. Mais il en présente une vue un peu simplifiée même dans le cas des objets en bronze. Sa remarque finale sur le peu de progrès que l'on peut attendre des techniques de restauration (dont le nettoyage) est un peu paradoxale car il précise lui-même que dans certains cas, la surface d'origine ne peut être que supposée ou même très difficile à localiser. Faut-il en conclure qu'il suppose ce problème sans solution ? Ce point de vue rejoint celui de H.Fendel que nous avons cité dans l'introduction de ce mémoire (cf. également chapitre 3).

2.1.h D.L.Hamilton (1976), O.Patoharju (1975)

D.L.Hamilton

Donny Leon Hamilton du Texas Archaeological Research Laboratory (TARL) de l'Université du Texas à Austin (USA), publia en 1976 un ouvrage consacré à la conservation des objets métalliques provenant de milieux marins : *"Conservation of metal objects from underwater sites : a study of methods"* (Hamilton, D.L. 1976).

Dès l'introduction sur les objectifs généraux de la conservation, il rappelle l'importance de la surface d'origine : *"The conservator should strive to process specimens so that they retain as much diagnostic data as possible and remain chemically stable. For example, every attempt should be made to preserve as much as possible of the original surfaces, forms, and dimensions."* (Hamilton, D.L. 1976, p 2). Le pluriel de *"original surfaces"* s'oppose au singulier de *"form"* ; D.L.Hamilton ne précise pas davantage sa notion de la (voire des) surface d'origine.

Mais dans la définition que D.L.Hamilton donne des principales opérations (nettoyage (*cleaning*), stabilisation (*stabilization*) et restauration (*restoration*), l'élimination de produits de corrosion non dangereux pour l'objet mais important pour la découverte de la forme n'est pas incluse : *"The main objectives of the cleaning and stabilization are the protection and prevention of adverse reactions between the object and the environment. Restoration refers to the repair of damaged objects and the replacement of missing parts."* (Hamilton, D.L. 1976, p 2).

Afin de choisir la procédure adéquate de traitement, D.L.Hamilton propose la classification suivante, employée après élimination mécanique des concrétions (Hamilton, D.L. 1976, p 27) :

1. Objets métalliques comportant un noyau métallique substantiel et une surface supportant les traitements chimiques ou électrochimiques sans modification de la forme ou des dimensions ;
2. Objets profondément corrodés conservant leur forme générale. Peu ou pas de noyau métallique et une faible résistance mécanique ;

3. Objets très corrodés et très fragiles.

La classification repose sur les examens suivants : rapport poids/dimensions, test de magnétisme, sondage des couches de corrosion avec une aiguille ou un poinçon pour estimation de la dureté, radiographie X.

Il est surprenant de constater le peu de détails apportés à la description de l'état de conservation des objets alors que D.L.Hamilton développe en détail les procédures de traitement notamment électrolytique et apporte de nombreuses et précises indications sur la mise en œuvre et notamment la mise en place des objets dans les cuves ou la conduite des traitements.

Lorsqu'il aborde la corrosion des objets en fer provenant de milieux marins, D.L.Hamilton propose la stratigraphie suivante (Hamilton, D.L. 1976, p 10) :

- Hydroxyde ferrique Couche externe
- Magnétite hydratée Couche intermédiaire Fine
- Magnétite Couche interne Noire
- Fer

Il ne précise pas si la fine couche de magnétite hydratée correspond à la surface d'origine. Mais il précise que la formation de dépôts de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium se produit sur la surface du métal en raison d'un pH élevé. Il se forme alors une concrétion constituée de ces dépôts, de produits de corrosion (hydroxyde ferrique, magnétite et sulfure de fer), de sable et d'organismes marins. Cette concrétion forme une sorte de moule autour de l'objet : *"The encrustation accumulates on the original metal surface to form a perfect mold around the object."* (Hamilton, D.L. 1976, p 11). Lorsque la corrosion se poursuit jusqu'à son terme, la concrétion constitue alors un véritable moule : *"Many of iron objects have completely converted to ferrous sulfide, leaving only a loose slush within a natural mold of encrustation."* (Hamilton, D.L. 1976, p 13). D.L.Hamilton souligne que la formation de la concrétion doit se produire dès le début de l'enfouissement pour permettre une bonne conservation de la forme (Hamilton, D.L. 1976, p 72).

Dans la présentation des traitements des objets ferreux, principalement de stabilisation de la corrosion, de nombreuses remarques attestent que la forme d'origine est conservée dans les produits de corrosion mais sans préciser à quel endroit (Hamilton, D.L. 1976, p 41, 51, 52).

La prise d'empreinte de la gangue est rendue possible par sa très bonne cohésion et sa dureté ; il peut donc y avoir une différence de cohésion et de dureté entre la concrétion et les produits de corrosion. Ceci fournit indirectement un indice dans le cas d'objets dont la corrosion ne s'est pas poursuivie jusqu'à la disparition des produits de corrosion internes.

Dans le cas de la fonte grise, la graphitisation permet également la conservation de la forme d'origine : *"This graphite framework can maintain the original form of the object with little outward change in appearance, but with a considerable loss of density and mechanical strength."* (Hamilton, D.L. 1976, p 12). Cette corrosion galvanique se produit entre la perlite anodique et les lamelles de graphite alors cathodiques.

En ce qui concerne la corrosion des alliages cuivreux, les sulfures de cuivre modifient la forme et les dimensions des objets mais D.L.Hamilton ne mentionne pas d'indices permettant de localiser la surface d'origine. (Hamilton, D.L. 1976, p 14).

Pour les objets cuivreux, D.L.Hamilton fait référence à H.Jedrzejewska : *"Jedrzejewska draws attention to the fact that stripping, especially by electrolysis, may destroy significant archaeological data such as tool marks, engraved lines, and decorative elements, as well as altering the original shape of the object. For these reasons the corrosion layers of any metal artifact should never be indiscriminately removed. The treatment should strive to preserve them in situ."* (Hamilton, D.L. 1976, p 58). Cette remarque très importante est la plus précise de l'ouvrage sur le sujet : il semble de plus que D.L.Hamilton la destine à tous les métaux, bien qu'il l'ait placée dans la partie réservée aux métaux cuivreux. Pourquoi ne pas avoir placé cette remarque dans l'introduction générale ? Le fait que certains auteurs indiquaient que la surface d'origine ne peut être retrouvée sur le

fer (voir à ce sujet, R.M.Organ, C.S.Smith) a peut-être influencé D.L.Hamilton qui devait avoir une expérience personnelle concrète des objets et des traitements comme en atteste la précision de certains passages.

D.L.Hamilton semble indiquer qu'un clivage se produit entre la concrétion et le reste au niveau de la surface d'origine : *"It is necessary to remove mechanically the gross encrustation and corrosion products down to the preserved surface of the metal. This step is facilitated for sea-recovered cuprous objects because the marine encrustation forms a cleavage line between the original surface and the encrustation."* (Hamilton, D.L. 1976, p57). Mais D.L.Hamilton ne précise pas sur quelle couche de corrosion repose la surface d'origine car il ne s'agit pas obligatoirement du cas où l'objet non corrodé a sa surface d'origine encore métallique recouverte de dépôts.

Dans le cas des objets en argent, D.L.Hamilton mentionne l'exemple de monnaies trouvées sur une épave au large des côtes américaines qu'une fine couche de sulfure d'argent peut effacer les détails de la surface : *"Most (silver coins and discs) have a thin sulfide surface layer which has removed some surface detail such as inscriptions, marks and stamps."* (Hamilton, D.L. 1976, p 15). D.L.Hamilton mentionne que l'élimination de certains produits de corrosion de l'argent ou du plomb peut être entreprise pour révéler des détails de la surface mais il ne précise pas où elle se situe.

Dans le cas de l'argent, il reprend les travaux de R.M.Organ sur la réduction et précise que la surface d'origine peut être dégagée ainsi : *"He (Organ) found that when formic acid electrolyte is used at a current density of 1 A/cm² the reduced layer of transferred material external to the original surface delaminates, i.e. readily detaches along the original surface, revealing it."* (Hamilton, D.L. 1976, p 64). Il n'apporte pas de remarques particulières laissant planer le doute sur une expérimentation personnelle.

Contrairement aux monnaies peu corrodées déjà évoquées, le cas d'objets (y compris de monnaies) profondément transformés en sulfure d'argent peut être favorable ou non à la conservation de la surface d'origine : *"Many of the silver coins and other small silver pieces likely to be found within an encrustation have completely converted to silver sulfide. In some cases all that remains of the silver is a wet slush without form or structural integrity. In a few cases an enlarged, deformed, or discontinuous crystalline structure remains, and all that can be done is to record any data contained as an impression of the coin in the surrounding encrustation. In many instances these data can be preserved by making a case of the impression."*

Where the object is nearly or completely converted to a compact, cohesive silver sulfide, the form and all the details and marks of the original specimen are retained. All that may remain of some coins is a light silver sulfide wafer that can be crumbled to powder with slight pressure." (Hamilton, D.L. 1976, p 68).

Ce cas ressemble à celui des objets en fer où l'on ne connaît parfois la forme que par un moulage de la concrétion : *"The encrustation, however, forms a perfect mold of the original surface of the silver and a reverse impression of the stamps remains in the encrustation."* (Hamilton, D.L. 1976, p 83).

D.L.Hamilton semble indiquer ici que la couche de sulfure d'argent correspond à la surface d'origine qu'elle soit très fragile ou qu'elle présente une cohésion satisfaisante.

Dans le cas du plomb, D.L.Hamilton indique que la surface d'origine est rarement conservée. Il indique que le nettoyage par l'acide chlorhydrique des objets recouverts d'une couche de carbonate de plomb donne des résultats inégaux selon la profondeur de la corrosion : *"Lead treated by this method has a pleasing appearance but the retention of surface design varies with the degree of corrosion."* (Hamilton, D.L. 1976, p70). Le nettoyage jusqu'au métal fait donc disparaître la surface d'origine et révèle une surface plus ou moins similaire à la surface d'origine selon son éloignement donc la profondeur de la corrosion. Ceci implique que la surface d'origine est comprise dans la couche de carbonates de plomb.

L'ouvrage de D.L.Hamilton est représentatif des travaux de cette période. Le mécanisme de la corrosion active, les principes et la mise en œuvre des traitements, notamment ici électrolytiques, sont amplement développés, au contraire de la description de la corrosion et de la localisation de la surface d'origine.

O.Patoharju

En 1975, concernant la corrosion de la fonte en milieu marin, Ora Patoharju travaillant à Helsinki (Finlande) constate la conservation de la forme d'origine et rapporte une expérience spectaculaire : afin de découvrir la nature du réseau de graphite subsistant, des fragments d'une grenade à main, d'un diamètre de 7 cm et d'une épaisseur de 1 cm et ne comportant plus de métal sain, furent immergés dans de l'eau régale bouillante pour dissoudre tous les composés ferreux (Patoharju, O. 1975). A l'issue de cette opération, les fragments conservaient toujours leur forme d'origine et leur dimensions. Le réseau de lamelles radiales de graphite était clairement visible. Ces fragments furent encore brûlés à 1000 C : le résidu contenait environ 83 % de silice et correspond à 1 % de composition en silice de la fonte d'origine, résultat cohérent avec la teneur de 1.2 % de Si d'objets du même type. Cette expérience montre la grande stabilité chimique du réseau tridimensionnel du graphite dans la fonte corrodée.

2.1.i E.Formigli (1973-1993)

Eduardo Formigli, restaurateur à la Soprintendenza alle Antichità d'Etruria à Florence (Italie), a effectué de nombreux traitements d'objets en bronze et des recherches sur les techniques de fabrication des objets. Il a notamment travaillé sur les statues en bronze de Riace.

Bibliographie consultée : (Formigli, E. 1973), (Formigli, E. 1986), (Formigli, E. 1993), (Formigli, E. 1975), (Formigli, E. 1976), (Formigli, E. 1985).

E.Formigli a proposé un mécanisme de formation des pustules de produits de corrosion visibles à la surface d'objets en bronze (Formigli, E. 1975). Cette structure particulière de la corrosion se rencontre tant sur les objets de bronze martelés que coulés. E.Formigli propose 9 étapes basées sur le mécanisme cyclique de corrosion active décrit notamment par R.M.Organ (Figure 2.12) :

- a. Formation du chlorure de cuivre I (nantokite) sur le bronze ;
- b. Formation de la cuprite (oxyde du cuivre I) à la surface de la nantokite ;
- c. Formation d'une couche de carbonate de cuivre (malachite) à la surface de la cuprite en contact avec le milieu ;
- d. La poursuite de la corrosion au niveau de la couche de nantokite provoque la formation de cuprite. Ces produits de corrosion engendrent une contrainte sur les couches déjà formées qui conduit à une fissure puis une rupture parallèlement à la surface corrodée ;
- e. Les surfaces de la cuprite nouvellement exposées au milieu corrosif se recouvrent de malachite ;
- f. Le processus se poursuit et de nouvelles couches se forment ;
- g. Le diamètre et la profondeur de la pustule augmentent ;
- h. La corrosion a maintenant atteint l'autre face du métal (corrosion perforante) ;
- i. Les couches les plus internes sont remplacées par des éléments du milieu corrosif. Une cavité (ou une dépression) est créée en raison de la plus grande solubilité des produits situés au fond de la pustule (front de la corrosion) et également parce que les fissures n'atteignent pas toujours le centre de la pustule limitant ainsi la précipitation de produits de corrosion faiblement soluble (malachite) à cœur.

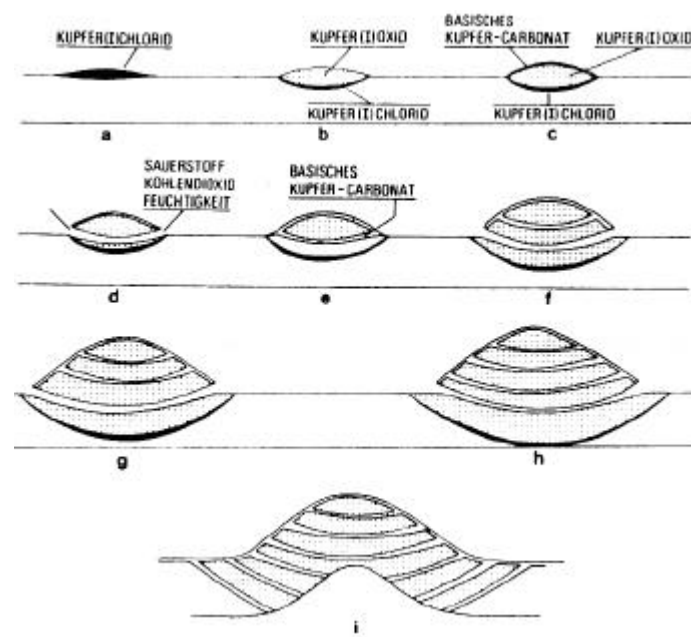


Figure 2.12 Formation des pustules de corrosion sur le bronze (Formigli, E. 1975, p 53).

E.Formigli ne précise pas si la surface d'origine est conservée dans ces pustules de corrosion, contrairement à ce qu'affirme P.Eichhorn, mais il déconseille d'éliminer ces pustules pour deux raisons : cela conduit à creuser jusqu'au métal en raison de la faible cohérence des produits de corrosion et cela facilite la poursuite de la corrosion active.

E.Formigli justifie le fait que la couche de chlorure est la première à se former sur le métal en raison de sa position au contact du métal dans un article contemporain dans lequel il présente une coupe d'un anneau de bronze (Formigli, E. 1976). Il ne précise pas la présence de deux couches distinctes de cuprite et ne discute pas dans ce cas de la position de la surface d'origine. Depuis cette hypothèse, l'étude de la corrosion des bronzes montre que la présence de CuCl n'est pas nécessaire et que sa position au contact du métal s'explique par une migration à travers les couches déjà formées. Mais cette hypothèse montre une volonté de développer des mécanismes de corrosion propres aux métaux anciens.

La statue "A" de Riace a fait l'objet d'une étude approfondie, notamment de ses couches de corrosion, préalablement à son nettoyage. E.Formigli décrit la stratigraphie des couches de corrosion (Formigli, E. 1985).

Un dépôt sélectif de grains de sable et d'éléments d'organismes marins (que nous appellerons sédiments) s'est produit continuellement dans les anfractuosités de la surface de la sculpture puis dans celles des concrétions. Cette sélection s'effectue selon la taille des sédiments et les mouvements de l'eau au-dessus de la surface : les sédiments d'une taille supérieure à l'anfractuosité ne peuvent se déposer et les sédiments trop petits sont balayés par l'eau, donc seuls les sédiments d'une dimension adéquate pourront se déposer dans un creux en fonction de sa dimension. Les grandes anfractuosités peuvent ainsi être recouvertes de gros sédiments mais pas les plus petites ; ceci est présenté sur le schéma de la Figure 2.13. Les boucles des cheveux et, dans une moindre mesure, les plis du corps étaient recouverts d'incrustations qui ont joué un rôle protecteur.

Les couches externes des concrétions contenaient, en plus des grains de sable, les produits de corrosion suivants : atacamite, cuprite, ténorite, calcite, et chalconatronite (diffraction X).

L'analyse des couches internes des concrétions (situées au-dessus de la surface d'origine) s'est effectué sur un fragment détaché selon le plan de la surface : cuprite, atacamite, ténorite et chalcosite (diffraction X). E.Formigli ajoute que la ténorite et la chalcosite sont la cause de la couleur sombre de la couche inférieure de l'incrustation mais que cependant cette couche n'est pas à confondre avec la patine originale de même couleur noire (*originale Patina*) !

E.Formigli indique que la surface d'origine a été reconnue par son éclat et les traces de fabrication : *"Die ehemalige originale Oberfläche der Bronze, d.h. die noch patinierten Partien, sind wegen ihrer außerordentlichen Glätte und der schwarzen Farbe gut zu erkennen (Figure 2.14). Die wie Emaille aussehende Patina zeigt noch teilweise die Spuren der antiken Überarbeitung der Gußhaut. Leider hat sich aber die originale Patina auf dem größten Teil der Oberfläche der Statue nicht erhalten."* (Formigli, E. 1985, p 169).

Traduction proposée : *"L'ancienne surface d'origine du bronze, c'est-à-dire les parties encore patinées, sont bien reconnues à cause de leur poli extraordinaire et de la couleur noire (Figure 2.14). La patine ressemblant à un émail montre encore partiellement les traces de l'ancienne reprise de la peau du métal après la fonte. Malheureusement cependant, la patine originale ne s'est pas conservée sur la plus grande partie de la surface de la statue."*

L'analyse de la couche noire de "patine originale" montre la présence de : 35% d'étain, 7% de cuivre, 7% de magnésium, 7% de fer, 2% de manganèse, 2% de silicium et 0,2% de plomb (spectrométrie d'émission ; les 40 % restant ne sont pas précisés, oxygène et autres éléments légers ?). L'analyse par diffraction X révèle la présence de deux hydroxydes, l'un d'étain et de fer ($\text{FeSn}(\text{OH})_6$), l'autre d'étain et de magnésium ($\text{MgSn}(\text{OH})_6$).

E.Formigli ne précise pas l'ensemble des arguments justifiant l'appellation de patine originale. Mais il indique que les teneurs en cuivre et en soufre étaient plus importantes du côté extérieur de la couche alors que le magnésium était davantage présent du côté du métal. Il en conclut que la patine originale était constituée de sulfure de cuivre. Mais il n'indique pas comment distinguer le sulfure de cuivre de la patine artificielle originale de celui formé en milieu marin grâce à la présence de bactéries anaérobies.

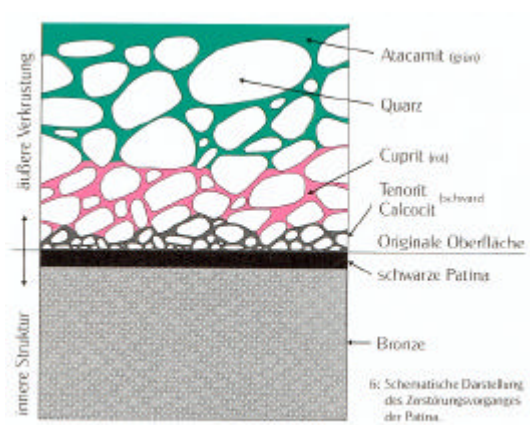


Figure 2.13 Coupe stratigraphique schématique des couches de corrosion de la statue "A" en bronze de Riace (Formigli, E. 1985, p 171).

La perte de la patine originale est attribuée à la formation d'hexahydroxystannate qui aurait affaibli la cohésion de la patine et permis son décollement. Le fer proviendrait de l'armature interne de la statue et le magnésium de l'eau de mer.

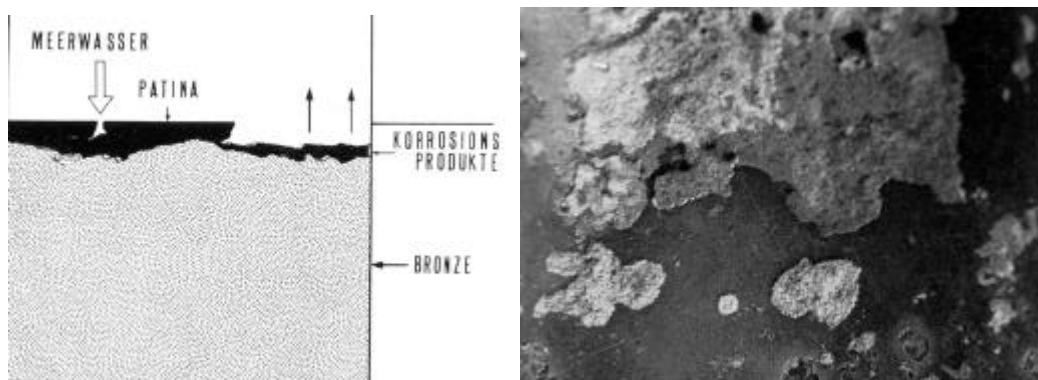


Figure 2.14 Perte de la surface d'origine (et de la patine) sur le bronze "A" de Riace. A gauche : coupe schématique de la surface montrant la fissuration initiale de la patine et sa destruction partielle. A droite : la couche noire représente la surface d'origine (et la patine d'origine), les zones grises constituent la surface du métal sous-jacent ou la surface des fractures de la patine (Formigli, E. 1985, p 170 et 171).

Le nettoyage mécanique est très précis en raison de la séparation naturelle entre la "patine originale" et les concrétions : *"Mit gezielten kleinen Schlägen auf die Verkrustungen konnte man diese von der Bronze abspringen lassen und die originale Oberfläche freilegen. Dank der Regelmäßigkeit und Glätte der Bronzeoberfläche lag nämlich der Punkt des geringsten Widerstandes genau in ihrer Berührungsfläche mit der Verkrustung."* (Formigli, E. 1985, p 170).

Traduction proposée : *"Avec de petits coups précis sur les concrétions, on pouvait les détacher du bronze et mettre au jour la surface d'origine. En effet grâce à la régularité et au poli de la surface de bronze, le point de plus petite résistance se trouvait exactement sur la surface de contact avec l'incrustation."*

Les indices de localisation de la surface d'origine présentés par E.Formigli sont donc :

- La présence de sédiments (grains de sable) dans les concrétions et leur absence dans la couche noire ;
- Le clivage qui se produit à l'interface des couches noires.

L'insistance que met E.Formigli à qualifier la couche noire de patine originale sans en apporter d'indices convaincants pourrait vouloir également justifier le nettoyage entrepris sur ces statues de Riace, très médiatisées dès leur découverte, et dont les traitements furent très discutés comme nous en verrons un exemple avec T.Brachert.

2.1.j T.Brachert (1985)

Thomas Brachert, enseignant dans diverses écoles de restauration, notamment de Nuremberg (Allemagne) et de Zurich (Suisse), publia en 1985 un ouvrage sur la patine, et plus précisément sur l'ensemble des processus de vieillissement et leurs conséquences sur tous les types d'objets ou d'œuvres d'art (Brachert, T. 1985). Ce livre fût traduit en italien en 1990 (Brachert, T. 1990). T.Brachert emploie les termes suivants : *"Originaloberfläche"*, *"originale Oberfläche"*, *"Epidermis"*, *"ursprüngliche Oberfläche"*, *"Metallhaut"*.

Dans le cas des patines bleues ou vertes des bronzes, T.Brachert indique que la surface d'origine peut être située sous une couche mélangée avec de la terre et qui présente une dureté différente : *"Freilich findet sich unter solchen Patinen, die überdies noch mit dem Erdreich verwachsen sein können, nicht selten auch (durch größere Härte gegenüber der aufsitzenden Mineralschicht ausgezeichnet) eine zuvor mineralisierte, aber doch intakte originale Oberfläche, unter welcher dann freilich in Millimeterstärke komplexe blaßblaue, grünliche und selbst rote Krusten (wiederum in wechselnden Lagen) verschiedener Härte ausgebildet sein können."* (Brachert, T. 1985, p 79).

Traduction proposée : *"Bien sûr, sous de telles patines qui peuvent, en outre, être mélangées encore avec la terre, se retrouve aussi souvent (par une plus grande dureté par rapport à la couche minérale déposée) une surface originale déjà minéralisée mais intacte sous laquelle alors, bien sûr, des croûtes complexes bleu pâle, verdâtres et rouges, d'une épaisseur millimétrique et de dureté différente peuvent être formées (à nouveau dans des situations variables)."*

T.Brachert cite l'exemple d'une épée de bronze sur laquelle la surface d'origine était conservée par une fine couche de produits de corrosion bruns préservée sous une couche de dépôts calcaires. Cette couche conservait de très fins détails de décors gravés. En d'autres endroits, cette couche était détruite et l'on observait une couche de produits de corrosion bleu-vert pulvérulents sur le noyau métallique. Il ajoute que cette patine n'apparaît jamais sur les surfaces brutes de coulée mais seulement sur les surfaces ciselées ou polies (Brachert, T. 1985, p 79).

Conformément au but annoncé, T.Brachert discute principalement des choix de nettoyage en terme de patine et d'aspect de l'objet, comme dans le cas des bronzes de Riace (Brachert, T. 1985, p 80). Mais il porte un jugement sévère sur ces restaurations et notamment sur le nettoyage des paupières des yeux des guerriers de Riace.

Rappelons qu'en raison de la présence d'argent, une corrosion galvanique avait conduit à une importante déformation de l'œil masqué partiellement par les produits de corrosion. T.Brachert s'interroge non seulement sur l'opportunité du nettoyage mais surtout sur les bases qui ont déterminé le niveau de surface choisi : *"Bedenklicher sind demgegenüber die unbewußten Eingriffe in die plastische Substanz, nämlich immer dort, wo Teile der mineralisierten Epidermis, verbacken mit Kalk und Sinterauflagen, mechanisch (oder auch chemisch) entfernt wurden. Das aber geschah vermutlich mit der noch erhaltenen Augenpartie des ursprünglich behelmten Kriegers B. von Riace"*.

Traduction proposée : *"Plus douteuses par contre, sont les interventions inconscientes dans la substance plastique, c'est-à-dire toujours là où des parties de l'épiderme minéralisé, durcis par des dépôts calcaires et des couches de concrétions, ont été éliminées mécaniquement (ou aussi chimiquement). Cependant cela s'est effectué probablement en comparaison avec la partie oculaire encore conservée du guerrier B. de Riace, casqué à l'origine."*

En réalité, T.Brachert ne semble pas distinguer le problème du nettoyage des parties corrodées de l'œil de celui du repositionnement de l'œil dans l'orbite nettoyée. Tout en reconnaissant la valeur d'ensemble des travaux réalisés sur ces statues, T.Brachert met fortement en doute le choix des surfaces nettoyées sur l'œil et surtout les moyens avec lesquels le restaurateur a reconnu ces surfaces : *"Der Restaurator präparierte sie sichtlich - wie die Dokumentationsfotos vermuten lassen - mit den Augen des Technikers und in Verkennung ihrer plastischen Substanz, bzw. deren mineralischer Reste, einfach weg, womit das Interpretatorische solcher Arbeitsgänge wieder einmal bestürzend deutlich wird. Da die eingangs geschilderten schichtenweise ausgebildeten Mineralzonen an archäologischen Bronzen verhältnismäßig häufig auftreten und auch auf dem Dokumentationsfoto zu erkennen sind, liegt die Vermutung nahe, daß der Restaurator mit seiner präparierenden Sonde in zu tiefe Mineralzonen hineingeriet, wodurch der eigentümlich glotzende Blick dieses Auges zustande gekommen sein muß."* (Brachert, T. 1985, p 137 et figure 39 et 40).

Traduction proposée : *"Le restaurateur les (couches de corrosion) disséquait apparemment - comme les photos de documentation le laissent supposer - avec les yeux du technicien et dans la méconnaissance de leur substance plastique, comme des restes minéraux, simplement, ainsi l'interprétation de telles phases de travail devient une fois de plus nettement confuse. Puisque les zones minéralisées des bronzes archéologiques, déjà décrites, formées selon des couches se présentent relativement fréquemment et sont reconnues sur les photographies de documentation, on peut émettre la supposition que le restaurateur disséquant avec sa sonde se soit retrouvé dans des zones minéralisées trop profondes, ce qui doit avoir conduit à cet œil au regard bizarrement fixe."*

Dans cette remarque, T.Brachert n'évoque pas le double problème de la localisation de la surface d'origine et de son soulèvement. Dans le cas de l'œil du guerrier B de Riace, il est très possible que la surface d'origine ait été déplacée par rapport à son niveau d'origine. Même si l'on retrouve cette surface, le modelé plastique de la sculpture sera modifié car il ne décrira plus le volume d'origine. Il semble que cette double considération pourrait permettre de répondre partiellement aux objections de T.Brachert.

En ce qui concerne les bronzes archéologiques, T.Brachert signale les cas des bronzes dorés et étamés dont la mise au jour de la surface est justifiée par la présence de ce décor et par la facilité avec laquelle on peut le repérer sur une surface lisse (Brachert, T. 1985, p 138).

Mais dans le cas de corrosion plus profonde, le point de vue de T.Brachert reste ambigu ; il parle d'un simple nettoyage de surface et juge une "restauration" impossible, or il ne précise pas davantage les différences entre les deux termes : *"Freilich finden sich auch alle Stadien fortschreitender Mineralisierung, bei denen die Korrosion tiefgreifender ist, beispielsweise bei Münzfunden, wo durch elektrolytische Reaktion von Kupfer mit Silber irreversible Schäden an den Kupfermünzen eingetreten sind. Überdies kam es dann häufig noch zur Ausbildung sich wechselseitig überlagernder Patinakrusten von Gelbbraun-, Rot- und Grünkupfermineralien, wodurch sich Münzbilder schlechterdings aufzulösen vermochten. Hier bestehen schließlich, außer der Oberflächenreinigung, gar keine Möglichkeiten einer »Restaurierung« mehr."* (Brachert, T. 1985, p 138).

Traduction proposée : *"Bien sûr, tous les stades de la minéralisation progressive se retrouvent aussi dans lesquels la corrosion est profonde : par exemple dans les trouvailles monétaires où en raison de la réaction électrolytique entre le cuivre et l'argent, des dégâts irréversibles sont survenus aux monnaies de cuivre. En outre, il survient encore fréquemment la formation de croûtes de patine masquant les minéraux brun jaune, rouge et verts de cuivre par lesquelles les images monétaires sont simplement dissoutes. Dans ce cas, il n'existe plus aucune possibilité d'une "restauration", sauf le nettoyage de surface."*

Le développement ultérieur de son discours concerne davantage les bronzes "historiques" qu'"archéologiques", de même, en ce qui concerne les alliages d'or et d'argent, d'étain, de plomb et de zinc.

En revanche lorsqu'il aborde le fer archéologique, T.Brachert rappelle la formation d'une couche minéralisée près de la surface d'origine (*ursprünglichen Oberfläche*) qui peut contenir des hydroxydes ou des chlorures mais aussi des produits de corrosion plus durs comme la vivianite ou la magnétite (Brachert, T. 1985, p138). Pour des couches de corrosion peu épaisses, ces produits de corrosion (vivianite ou magnétite) peuvent contribuer à la découverte d'un épiderme : *"Letztere ermöglichen eine Präparation auf diese mineralisierte Epidermis, vor allem dann, wenn aufsitzende Mineralkrusten nur von geringer Stärke sind."*

Traduction proposée : *"Ces derniers contribuent à une découverte de cet épiderme minéralisé, seulement lorsque les croûtes minérales situées dessus sont d'une petite épaisseur."*

Lorsque les couches de corrosion sont plus épaisses, le problème est plus compliqué et T.Brachert évoque l'imagination du restaurateur afin de retrouver ces surfaces (sauf dans le cas des épées). Le nettoyage de telles surfaces devient à ces yeux complètement subjectif : *"Das Herausschleifen von Eisen mittels der Schleifwelle aus total korrodierten Knollen ist - selbst bei Zuhilfenahme von Röntgenaufnahmen - kein »wissenschaftliches« Verfahren, sondern vielmehr fast immer ein subjektiv interpretierender Vorgang; er bedeutet infolgedessen eine quasi künstlerische Nachgestaltung solcher Oberflächen. Fast jede dieser Schliffpräparationen ist deshalb fragwürdig und anzweifelbar, und nirgends - auch nicht bei den Bronzen - wird auf so bestürzende Weise deutlich, daß das Entfernen derartiger Patinen immer zugleich einen irreversiblen interpretatorischen Eingriff in einen historisch gewachsenen Bestand bedeutet."* (Brachert, T. 1985, p 159).

Traduction proposée : *"Le décapage par meulage des bosses complètement corrodées du fer au moyen de la meulette abrasive n'est pas une démarche "scientifique"- même avec l'utilisation des*

radiographies -, mais au contraire presque toujours un processus subjectif d'interprétation ; il constitue par conséquent une imitation quasi artistique de telles surfaces. Ainsi, presque chacune de ces découvertes par meulage peut être ainsi mise en doute, et - pas davantage que dans le cas des bronzes - nulle part ce ne sera aussi troublant que l'élimination de telles patines signifie toujours en même temps une intervention irréversible basée sur une interprétation dans une plus longue existence historique."

Dans ce cas précis, T.Brachert parle de l'élimination des bosses ou pustules de corrosion localisées mais aussi de soulèvement de la corrosion généralisée dont il donne un exemple à travers le nettoyage d'une hache en fer (Brachert, T. 1985, p 159 et figure 9 et 10).

D'une manière similaire au problème des bronzes, T.Brachert soulève à la fois le problème de la localisation de la surface d'origine (dont il doute de la possibilité de la localiser) et celui de son soulèvement, ponctuel ou généralisé. Dans ce dernier cas, il rejette le choix de retrouver le niveau d'origine en raison du caractère interprétatif de cette opération et de l'élimination de traces d'altération historiques à laquelle elle conduit.

T.Brachert met en doute la possibilité de retrouver l'ancienne surface des métaux, hormis dans les cas où cette surface est toujours apparente, comme dans le cas des damasquinures où la présence d'un métal plus noble non corrodé permet la découverte de la surface. T.Brachert attire l'attention sur le problème de la restitution de la forme en raison de son importance plastique. Mais même s'il évoque indirectement le problème du soulèvement de la surface d'origine, il ne distingue pas très clairement le problème du nettoyage de la surface d'origine, même soulevée, de celui de la découverte du niveau d'origine. Ainsi il met en garde contre l'arasement des bosses de la corrosion du fer, mais s'élève contre l'œil boursoufflé du guerrier de Riace.

2.1.k H.Born (1985-1993), D.Ullrich, M.Jaro (1985)

Hermann Born est restaurateur spécialisé dans la conservation-restauration des bronzes archéologiques et a publié plusieurs ouvrages et de nombreux articles : (Born, H. et Ruthenberg, K. 1985), (Born, H. 1985b), (Born, H. 1985a), (Born, H. 1993b), (Born, H. 1993a).

H.Born emploie les termes de "*Antike Oberfläche*", "*Edelpatina*", "*Epidermis*", "*ehemalige Oberfläche*", "*ehemaligen antiken Oberfläche*", "*Haut*". "*original surface*".

Dans la définition des objectifs respectifs de la conservation et de la restauration dans l'introduction de son ouvrage sur la restauration de casques antiques, H.Born précise que la restauration consiste en la mise en valeur et dans la découverte de la surface d'origine : "*Restaurierung und Konservierung bedingen einander nicht, d. h., die Konservierung hat nur bei Bedarf und nicht prophylaktisch, die Restaurierung nur bei sinnvollem Zugewinn der Aussagekraft oder der Rückgewinnung der ehemaligen antiken Oberfläche eines Gegenstandes stattzufinden.*" (Born, H. 1993b, p 16).

Traduction proposée : "*La restauration et conservation ne se conditionnent pas l'un à l'autre, c.-à-d. que la conservation est effectuée seulement selon les besoins et non de manière systématique et la restauration seulement pour une mise en valeur rationnelle ou la mise au jour de l'ancienne surface antique d'un objet.*". Ainsi H.Born place la surface d'origine au cœur des opérations de restauration et contrairement à ce qui avait été écrit en 1985 (notamment par P.Eichhorn dans la publication dirigée par H.Born), il considère que le nettoyage pose encore de sérieux problèmes : "*Dennoch bestehen weiterhin große Unsicherheiten in der Restaurierungspraxis, vor allem was die Freilegungen der Oberflächen betrifft.*" (Born, H. 1993b, p 18). Traduction proposée : "*Pourtant, de grandes incertitudes demeureront dans la pratique de restauration à l'avenir, avant tout en ce qui concerne les mises à nu des surfaces.*".

Il ajoute aussitôt après cette remarque sur l'enseignement de la conservation où il considère que des enseignants spécialisés dans l'art ou les sciences ne permet pas un développement de la restauration : "*Das Basisproblem liegt vordergründig immer noch in der überwiegend praxisfremden und seit einigen Jahren auch in der Bundesrepublik Deutschland zunehmend akademisierten (heute: Fachhochschul-) Ausbildung von Restauratoren durch fast ausschließlich Kunst- und Naturwissenschaftler, die für die eigentlichen praktischen Arbeiten der Restaurierung,*

Konservierung und Untersuchung archäologischer Objekte in unseren Museen und Sammlungen aber selbst nicht ausgebildet wurden. So sind diese Ausbildungen mangels geeignetem Ausbildungspersonal einfach nicht systematisch, nicht spezialisiert und nicht gründlich genug, weil die dem Restaurator vorgesetzten Kunsthistoriker und Archäologen den Weg und das Resultat der Restaurierung, Konservierung und Präsentation der Objekte unter oftmals vollkommen unterschiedlichen Gesichtspunkten festlegen, was zusätzlich natürlich einer individuellen, selbstbewußten Entfaltung und Weiterentwicklung der Restaurator(inn)en im Wege steht." (Born, H. 1993b, p 18).

Traduction proposée : *"Le problème de base réside toujours avant tout dans l'enseignement des restaurateurs, en grande partie étranger à la pratique et, depuis quelques années en République Fédérale d'Allemagne, de plus en plus académique (aujourd'hui technique supérieur, Fachhochschule), délivré presque exclusivement par des spécialistes des arts et des scientifiques qui ne sont pas eux-mêmes formés au travail de restauration, conservation et recherche des objets archéologiques de nos musées et de nos collections. Ainsi ces enseignements ne sont-ils pas systématiques, ni spécialisés, ni assez approfondis simplement faute d'un corps enseignant convenable parce que des historiens d'art et des archéologues présentent au restaurateur sous des points de vue très différents l'objectif et le résultat de la restauration, de la conservation et de la présentation des objets, ce qui gêne naturellement le développement et le perfectionnement individuel des restaurateurs (trices)".*

Cette remarque de H.Born a une portée évidemment générale mais il ne nous semble pas fortuit qu'il l'ait placée à côté du problème de la définition des surfaces à nettoyer. Il s'agit d'un problème spécifique à la pratique de la conservation pour lequel aucune des sciences humaines (ici l'histoire de l'art et l'archéologie), ni des sciences de la nature (principalement la chimie) n'ont développé d'approches globales. L'enseignement de ces domaines est alors essentiellement basé sur la pratique en attendant que celle-ci soit considérée comme partie d'une discipline.

H.Born précise l'importance de la notion de surface d'origine mais évoque aussi le polémiques sur la présence ou non d'une telle surface : *"Die Arbeit des Restaurators, dessen Erfahrung und Fingerspitzengefühl vor allem auch durch die Zusammenarbeit mit den Archäologen und Naturwissenschaftlern gepägt wird, kann so zu einem optimalen, objektiven Ergebnis führen. Die Diskussion darf dennoch offen bleiben, muß jedoch auf einer sachlichen Basis geführt werden und sollte niemals Rivalitätscharakter einzelner "Schulen" annehmen. Zu einem großen, immer wieder diskutierten Thema gehört auch das der "Oberflächenfindung" auf bronzenen Bodenfunden, wenn diese stark an- oder sogar gänzlich durchkorrodiert sind. Der Begriff Oberflächenfindung mag zunächst verwirren, spielt jedoch bei der restauratorischen Bearbeitung von Funden aus Kupfer und seinen Legierungen eine ganz besonders wichtige Rolle." (Born, H. 1985a, p 86).*

Traduction proposée : *"Le travail du restaurateur, dont l'expérience avant tout et la sensibilité tactile sont marquées aussi par la collaboration avec les archéologues et les scientifiques, peut mener ainsi à un résultat optimal, objectif. Pourtant, la discussion peut rester ouverte et doit être orientée sur une base concrète ; elle ne devrait jamais devenir un enjeu de rivalité entre les différentes "écoles". La "présence d'une surface" sur les objets archéologiques est un vaste sujet qui est aussi toujours discuté lorsque ceux-ci sont profondément ou même complètement corrodés. La notion de "présence d'une surface" apparaît tout d'abord confuse ; elle joue cependant un rôle particulièrement important lors du traitement de restauration des objets de cuivre et de ses alliages."*

H.Born insiste sur l'expérience et la *"Fingerspitzengefühl"* que nous traduirons par "sensibilité tactile". L'enfouissement ou l'abandon marque la fin d'une période de changement permanent de la surface d'un bronze, changement dû à l'usure ou à l'entretien de l'objet durant la période d'utilisation.

En cherchant à préciser les notions de patine dans le cas des bronzes, H.Born propose une classification essentiellement basée sur la couleur des couches et les différents aspects sous lesquels peuvent apparaître les objets en bronze, notamment après traitement (Born, H. 1985a).

La définition de la "patine noble" (*Edelpatina*) qu'il propose est en rapport avec la conservation de la surface d'origine : *"Die sogen Edelpatina ist eine "gesunde" Sekundärkupferverbindung (ohne Kupferchlorid), gleich weicher Art und Farbe, deren oberste Schicht immer noch der ehemals metallischen entspricht, also kein Wachstum der originalen Epidermis stattgefunden hat."* (Born, H. 1985a, p 89).

Traduction proposée : *"La dite patine noble est un corps composé de cuivre de formation secondaire, "sain" (sans chlorure de cuivre), de nature lisse et de couleur homogène dont la couche supérieure correspond encore à la surface autrefois métallique ; aucune croissance de l'épiderme original n'a donc eu lieu."*

Dans d'autres cas, la corrosion plus importante conduit à la déformation de l'objet et la surface visible n'est plus dans sa position d'origine : *"Antike Oberfläche und Form des Bronzegegenstandes müssen durch Wachstum der Korrosionsprodukte heute nicht mehr in derselben Ebene liegen."* (Born, H. 1985a, p 89). Traduction proposée : *"La surface ancienne et la forme de l'objet de bronze ne se trouvent plus actuellement au même niveau en raison de la croissance des produits de corrosion."*

Dans les cas de corrosion encore plus importante, la surface d'origine est même déplacée par rapport à son niveau d'origine : *"Bedingt durch das Korrosionswachstum sind archäologische Bronzen - hier überwiegend die gegossenen - oftmals in ihren äußeren Formen bis zur Unkenntlichkeit entstellt. Und selbst noch in diesem Zustand finden wir die Antike Oberfläche", wenn auch nicht mehr in ihrer ursprünglichen Lage."* (Born, H. 1985a, p 89).

Traduction proposée : *"Les formes des bronzes archéologiques - principalement ici ceux coulés - sont souvent déformés jusqu'à devenir méconnaissables en raison de la croissance de la corrosion. Dans cet état, nous pouvons encore trouver leur surface ancienne, mais plus dans leur position d'origine."*

H.Born introduit ici la notion de déplacement de la surface d'origine par rapport à son niveau d'origine. Il indique quelques indices permettant de situer cette surface : décors et traces de fabrication.

H.Born indique aussi un indice lié à l'adhérence différente des couches d'oxydes : *"Archäologische Bronzen im Museum, die oberflächlich von Cuprit (rotes- oder rotbraunes Kupfer-I-oxid, früher auch Kupferoxydul) und Tenorit (schwarzes Kupfer-II-oxid) bedeckt sind, waren vor ihrer Reinigung oder Restaurierung stets mit unterschiedlich dicken Korrosionskrusten (Kupferkarbonate mit Sand und Steinchen) überdeckt, die erfahrungsgemäß nur bei völlig durchmineralisiertem Metall eine stärkere Haftung an den darunterliegenden Oxidschichten besitzen. Von getriebenen und gegossenen Bronzen mitgesundem Metallkern, deren Antike Oberfläche heute innerhalb der Kupferoxidschichten liegt, lassen sich diese Verkrustungen sehr gut mechanisch absprengen. Wir haben es darunter überwiegend mit einer Edelpatina zu tun, die oft noch einen Glanz aufweist, der den ehemaligen metallischen Oberflächenglanz des Bronzegegenstandes abzubilden scheint."* (Born, H. 1985a, p 92).

Traduction proposée : *"Les bronzes archéologiques de musée qui sont couverts superficiellement de cuprite (l'oxyde de cuivre-I, rouge ou rouge brun, appelé auparavant oxydure de cuivre) et la ténorite (l'oxyde de cuivre II noir), étaient toujours recouverts avant leur nettoyage ou leur restauration de grosses croûtes de corrosion (des carbonates de cuivre avec du sable et des graviers) qui, par expérience, possèdent dans le cas d'un métal complètement minéralisé une plus forte adhérence avec les couches d'oxyde inférieures. Dans le cas des bronzes repoussés ou coulés avec un noyau métallique sain et dont la surface d'origine se trouve aujourd'hui à l'intérieur des couches d'oxyde de cuivre, ces incrustations se laissent très bien détacher mécaniquement. Nous obtenons au-dessous principalement une patine noble qui montre souvent encore un éclat qui ressemble à l'ancien éclat de la surface métallique de l'objet de bronze."*

La fine couche noire présente dans la stratigraphie des bronzes est attribuée à la présence de l'oxyde cuivrique, ténorite, et H.Born indique que cette fine couche marque la surface d'origine, quelle que soit l'importance de la corrosion ultérieure : *"Die rote Kupferoxidschicht erreicht manchmal Stärken von mehreren Millimetern, ja manchmal über einen Zentimeter, was dann das Auffinden der*

Antiken Oberfläche sehr erschwert - denn irgendwo in dieser Schicht muß sie vorhanden sein. Dies gilt auch für durchkorrodierte Bronzen, die heute überwiegend aus Kupferoxiden- und karbonaten bestehen. Die alte Oberfläche liegt auch hier in jedem Fall innerhalb des rot-orange-braunen Kupferoxids. Genau gesehen befindet sich die antike Epidermis in der meist äußerst feinen Kupfer-II-oxidschicht (dunkelbraun bis schwarz), da wir bereits festgestellt haben, daß der antike Gegenstand nie vollkommen blank, sondern im Normalfall durch Luft oxidiert, mit einer dünnen Haut von stabilem Kupferoxid (Kupfer-II-oxid, welches sich schnell über dem Kupfer-I-oxid bildet) in die Erde gelangte. Diese dünne Oxidhaut wird bei nachfolgenden Korrosionsabläufen vor sich her geschoben. Irgendwann umwachsen, markiert diese Schicht für alle Zeit die ehemalige Oberfläche des Bronzegegenstandes." (Born, H. 1985a, p 92).

Traduction proposée : *"La couche d'oxyde de cuivre rouge atteint parfois une épaisseur de plusieurs millimètres, parfois sur un centimètre et ceci complique alors beaucoup la découverte de la surface ancienne qui doit exister quelque part dans cette couche. C'est aussi le cas des bronzes complètement corrodés qui se composent aujourd'hui principalement d'oxydes de cuivre et de carbonates. L'ancienne surface se trouve ici aussi dans tous les cas à l'intérieur de l'oxyde de cuivre orange, rouge-brun. Plus exactement, l'épiderme ancien se trouve dans la couche la plus souvent très fine d'oxyde du cuivre II (brun foncé jusqu'à noir), puisque nous avons déjà établi que l'objet ancien n'est jamais parfaitement propre, mais que normalement il s'oxyde dans l'air et qu'il arrive dans le sol avec une mince peau constituée d'oxyde de cuivre stable (l'oxyde de cuivre II qui se forme vite sur l'oxyde de cuivre I). Cette peau d'oxyde mince est ici déplacée continuellement par la poursuite de la corrosion. Quelle que soit la durée de ce processus, cette couche marque définitivement l'ancienne surface de l'objet de bronze."*

L'identification de la ténorite dans la fine couche noire marquant la surface d'origine est reprise dans son ouvrage paru en 1993 (Born, H. 1993b, p 29). La couche noire de ténorite est censée s'être formée sur un film de cuprite lors de l'oxydation initiale à l'air, puis recouverte par la cuprite et enfin par les carbonates de cuivre. Cette couche qui conserve la surface d'origine sur la plupart des armes antiques présentées dans l'ouvrage, est recouverte de carbonates de cuivre, d'oxyde d'étain, de sable et de cailloux. H.Born ne précise pas ses sources sur la présence d'oxyde d'étain dans ces couches. Il distingue deux couches de cuprite, l'une supérieure rouge-orangé et l'autre qui représente la surface d'origine rouge-brun. La supposition de la présence de ténorite est surprenante car à cette époque la couche noire est déjà considérée comme une variété de cuprite.

H.Born ajoute que cette couche conserve l'éclat initial bien que la matière se soit transformée : *"Die Kupferoxid-Patina ist, wenn sie annähernd geschlossen unter den grünen Korrosionskrusten liegt, sehr dicht, hart und von auffallend hohem Glanz. Dieser harte Glanz ist nur auf den Außenseiten der getriebenen bzw. geschmiedeten oder gegossenen und dann überschmiedeten Hohlkörper wie etwa Helmen, Brustpanzern, Gürtelblechen und Beinschienen anzutreffen, und spiegelt ganz offensichtlich die immer wieder polierte und somit verdichtete antike Metalloberfläche wider, die nun als Kupferoxid vorliegt."*

Im Innern der Hohlkörper sieht das hingegen völlig anders aus, hier zeigen sich gut erhaltene oder sorgfältig mechanisch freigelegte Oberflächen matt und stumpf." (Born, H. 1993b, p 29).

Traduction proposée : *"La patine d'oxyde de cuivre est très proche, dure, d'un éclat vif et remarquable si elle se trouve approximativement incluse sous les croûtes de corrosion vertes. Cet éclat vif se retrouve seulement sur l'extérieur d'objets creux soit repoussés, forgés ou coulés comme par exemple des casques, cuirasses, tôles de ceinture et jambières, et la surface d'origine du métal toujours polie et ainsi condensée brille encore de manière remarquable mais est maintenant de l'oxyde de cuivre."*

Dans l'intérieur des objets creux, cela est complètement différent. Dans ce cas les surfaces conservées ou soigneusement mises au jour mécaniquement apparaissent mates et émoussées."

Ce type d'observations répétées est très précieux dans la reconnaissance de la surface d'origine. En dehors de leur importance pratique et historique, ces observations sont à la base d'une identification

d'indices éventuels ; elles ne fournissent pas d'explications, encore moins de preuve mais peuvent orienter les recherches sur l'évaluation des indices de la surface d'origine et la recherche d'explication sur les mécanismes de sa conservation.

H.Born ajoute que cette interface peut être déplacée par rapport à son niveau d'origine. Il conclut sur la localisation de la surface d'origine en insistant sur l'expérience et l'habitude : *"All die oben beschriebenen "Versteinerungen" von Bronzen weisen keine Edelpatina auf. Sie kommen verkrustet, oftmals volumenvergrößert aus der Erde und bereiten dem Restaurator Schwierigkeiten, da ihre originale Oberfläche innerhalb der mineralisierten Schichten nur mit großer Erfahrung und Übung gefunden werden kann. Mikroskopische Schliffbilder können hierbei wertvolle Hilfestellungen leisten."* (Born, H. 1985a, p 93).

Traduction proposée : *"Toutes les "pétrifications" des bronzes décrites précédemment ne montrent aucune patine noble. Ces bronzes nous parviennent concrétionnés, d'un volume souvent augmenté, et s'avèrent difficiles pour le restaurateur puisque leur surface d'origine peut être retrouvée à l'intérieur des couches minéralisées grâce seulement à une grande expérience et à l'habitude. Des traces microscopiques du polissage peuvent être une aide précieuse."*

Dans le cas de la corrosion par pustules (*Schiftpocken*), la surface d'origine peut être conservée dans les couches de corrosion des pustules selon H.Born : *"Wichtig an dieser Stelle in Bezug auf die antike Oberfläche ist die Tatsache, daß die oberste Kruste, meist ein basisches Kupferkarbonat, mit aller Sicherheit die ehemalige Oberfläche beinhaltet, und somit eigentlich unbedingt erhalten bleiben sollte."* (Born, H. 1985a, p 93).

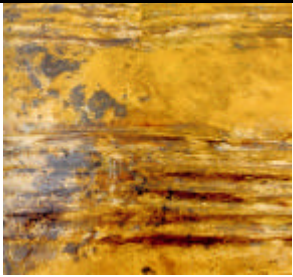

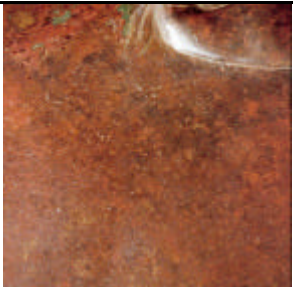
Traduction proposée : *"Un point important par rapport à l'ancienne surface est le fait que à cet endroit la croûte supérieure (le plus souvent un carbonate de cuivre basique) contient presque sûrement l'ancienne surface, et qu'ainsi elle devrait en principe être gardée absolument."*

H.Born cite l'exemple d'un miroir hellénistique dont la gravure s'étendait sur la croûte extérieure. H.Born commente les choix de nettoyage qui conduisent à éliminer la surface d'origine lorsqu'elle ne comporte pas de décors pour des raisons esthétiques afin de retrouver une surface lisse. Il recommande de laisser ces pustules en raison de la localisation de la surface d'origine : *"Es sei noch einmal deutlich gesagt: die Schiftpocken sollten nicht nur aus konservatorischen Gesichtspunkten nicht gekappt werden, sondern müssen wegen der sich auf oder in ihnen befindlichen Antiken Oberfläche erhalten bleiben."*

Traduction proposée : *"Ce doit être encore une fois dit clairement : les pustules ne devraient pas être coupées non seulement du point de vue de la conservation, mais elles doivent être aussi gardées en raison de la présence de l'ancienne surface sur ou dans celles-ci."*



Figure 2.15 Mécanisme de formation des pustules de corrosion (Schiftpocken) (Born, H. 1993b, p 37).

Désignation / Provenance	Apparence / localisation de la surface d'origine	Photographies de détail	Photographies d'ensemble
<p>"Moorpatina" "See-, Flusspatina" "Patine de marécage"</p> <p>Milieus anaérobies en eau douce : mer, lacs, marécages, gravières</p>	<p>Pas de produits de corrosion ou présence de sulfures de cuivre noir bleuté ou de sulfure mixte fer/cuivre. Peu de modification des caractères de la surface métallique d'origine : surface visible très proche de la surface d'origine</p>		 <p>Casque (Hongrie, 1200 av. J.-C.)</p>
<p>"Kupferoxid-Patina" Patine d'oxyde de cuivre</p>	<p>Couleur verte avant nettoyage. Couleur rouge, rouge-brun ou noire après nettoyage. Clivage entre les couches d'oxyde Localisation de la surface d'origine : sur la couche rouge brun à l'interface entre deux couches de cuprite</p>		 <p>Casque italique (prov. inconnue, IVe av. J.-C.)</p>
Désignation / Provenance	Apparence / localisation de la surface d'origine	Photographies de détail	Photographies d'ensemble

<p>"Karbonat-patina" ou "Mischpatina" Patine de carbonate de cuivre ou patine mélangée</p>	<p>Couleur verte ou bleue présence de carbonates de cuivre (malachite, azurite) et d'oxydes Localisation de la surface d'origine : selon les cas à la surface de la couche verte (Edelpatina) ou sous la couche verte</p>		 Casque romain (prov. inconnue, Ie av. J.-C.)
<p>"Sandwich-Korrosion" Corrosion-sandwich</p>	<p>Apparence similaire aux types précédents mais stratigraphie montrant des couches de cuprite entourant une couche comprenant de l'oxyde d'étain. La surface d'origine n'est pas déplacée</p>		
<p>"Schichtpocken" Pustules (type lié à la "Lochfraßkorrosion, corrosion perforante)</p>	<p>Corrosion localisée caractérisée par la formation de pustules vertes en relief La surface d'origine peut être conservée sur la croûte supérieure.</p>		 Casque étrusque (prov. inconnue, IIIe-Ie av. J.-C.)
<p>"Lochfraßkorrosion" Corrosion perforante (type lié à la Schichtpockenkorrosion corrosion par pustules)</p>	<p>Corrosion localisée conduisant à la formation de cratères ou de trous dans la surface Présente sur des objets martelés. Localisation de la surface d'origine : indéterminée sur les lacunes.</p>		 Casserole en bronze (Ier siècle ap. J.-C.)
<p>"Chloridpatina" Patine de chlorure Mauvais stockage et présence de chlorures dans l'objet</p>	<p>Présence de produits de corrosion vert clair (atacamite) due à la corrosion active Localisation de la surface d'origine : indéterminée sur les massifs pulvérulents.</p>		 Vase en bronze (Troie, IIIe millénaire av. J.-C.)

Tableau 2.2 Types de corrosion et aspects des bronzes avant et après traitement (Born, H. 1985a), (Born, H. 1993b).

Dans son ouvrage de 1993, H.Born reprend le mécanisme de formation de ces pustules caractérisant la *Schichtpockenkorrosion*, proposé par E.Formigli (Formigli, E. 1975), (voir Figure 2.15 et Figure 2.16 pour la photographie des couches) : la croissance de la couche de cuprite sous-jacente à la couche de carbonates crée une contrainte mécanique sur celle-ci. Des fissures se forment sur les côtés remettant

en contact localement la cuprite avec l'environnement corrosif. Il se forme alors une couche intermédiaire de carbonates de cuivre et le processus peut se poursuivre (Born, H. 1993b, p 36).

Concernant la surface d'origine, il est moins affirmatif sur sa localisation dans les couches : *"Die Erscheinungsbilder der Schichtpocken und der oftmals damit verbundenen Lochfraßkorrosion sind weniger als Patinaformen anzusprechen, als vielmehr extreme »Kreislauf-Korrosionen« mit metall und oberflächenzerstörenden aber auch volumenvergrößernden Auswirkungen. Die »Antike Oberfläche« und Form einer Bronze müssen durch Wachstum der Korrosionsprodukte während der Erdlagerung heute nicht mehr in derselben Ebene liegen"* (Born, H. 1993b, p 34).

Traduction proposée : *"Les apparences des couches de pustules et la corrosion perforante souvent liées sont à considérer moins comme des formes de patine mais plutôt comme des "corrosions de circulation" extrêmes avec une destruction du métal et de la surface mais aussi avec des conséquences sur l'augmentation de volume. La "surface ancienne" et la forme d'un bronze ne doivent plus se trouver au même niveau en raison de la croissance des produits de corrosion pendant l'enfouissement."*

H.Born s'est intéressé à la polychromie des petits objets en bronze archéologiques et a écrit l'un des rares articles basés sur des observations techniques sur le sujet. Il évoque la possibilité d'un traitement de surface des statues en bronze dans l'antiquité en raison du peu d'usure de certaines parties : *"Die stellenweise noch erhaltene originale Antike Oberfläche der Statuen zeigt gerade an plastisch ausgearbeiteten Stellen wie den Venen der Hände keinerlei Abnutzung oder Abrieb durch Putzen oder ähnliche Aktionen, was bei einer regelmäßigen Reinigung, einem beständigen Blankhalten der Figuren unbedingt hätte geschehen müssen."* (Born, H. 1985b, p 72).

Traduction proposée : *"La surface d'origine antique des statues, encore visible ici et là, ne montre à ces endroits précis travaillés plastiquement comme les veines des mains aucune détérioration ou usure causée par un nettoyage ou par des actions semblables qui aurait dû se produire inévitablement suite à un nettoyage régulier ou à un entretien constant des statues."*

Cette hypothèse nécessite de montrer auparavant que les bronzes examinés n'avaient pas été fabriqués peu avant leur abandon et qu'ils avaient déjà été exposés un certain temps avant leur enfouissement. Les bronzes de Riace auxquels il se réfère pourraient en fait avoir été transportés peu après leur fabrication dans un état presque neuf. Néanmoins sa remarque garde un intérêt général. A travers cette hypothèse, H.Born montre toute l'importance de localiser précisément la surface d'origine. Cette localisation conduirait ici indirectement à une information importante sur l'apparence des statues dans l'antiquité.

H.Born pose ensuite le problème de la reconnaissance de la polychromie sur les bronzes archéologiques. Une patine artificielle sera en effet difficilement distinguée d'une patine due à la corrosion : *"An einem prähistorischen und antiken Bodenfund eine der genannten Verfahrensweisen aufzudecken, scheitert allerdings weitestgehend daran, daß sich die Oberflächen von Metallen im Gegensatz zu den meisten anderen Materialien während der Bodenlagerung in Korrosionsprodukte umwandeln. Selbst bei günstigen Bedingungen wie sie im Erdreich vereinzelt vorkommen (geringe Bodensalzkonzentrationen, geschützte Lagerung der Gegenstände in Kiesschichten, unter Luftabschluß usw.), ist eine möglicherweise noch vorhandene ursprünglich künstlich aufgebrachte Patinierung von einer natürlichen zeit- und umweltbedingten Patina mit heutigen naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden nicht zu unterscheiden. Wir können derartige Techniken überwiegend an ethnologisch-historischem Material studieren."* (Born, H. 1985b).

Traduction proposée : *"Appliquer les précédentes manières de procéder sur un objet archéologique conduit à l'échec en grande partie parce que les surfaces des métaux se transforment en produits de corrosion pendant l'enfouissement contrairement à la plupart des autres matériaux. Mêmes dans des conditions favorables sporadiquement possibles dans le sol (faible concentration en sels, enfouissement protégé des objets dans des couches de gravier, à l'abri de l'air, etc....) il existe une possibilité pour que l'on trouve une patine artificielle d'origine que les méthodes scientifiques actuelles ne peuvent distinguer des patines naturelles provoquées*

par les conditions environnementales. Nous pouvons étudier de tels procédés techniques grâce principalement au matériel ethnologique ou historique."

H.Born suggère également que les traitements de surface puissent néanmoins être repérés grâce à des particularités dans les couches de corrosion : *"Wenn archäologische Bronzen unter genannten günstigen Lagerbedingungen ihre ehemalige, nur leicht korrodierte (oxidierte) Oberfläche behalten, besteht die Möglichkeit eines Rückstandes in Form einer Flecken- oder Streifenbildung, die eine antik patinierte oder gar bemalte Partie, aber auch ein Ornament aus ehemals organischen Auflagen (z.B. Leder, Textil) signalisieren können. Es findet eine Abgrenzung statt; vormals "bedeckte" Stellen zeichnen sich heute dunkler ab. Solche Beobachtungen sind nicht sehr häufig, jedoch muß eingeräumt werden, daß derartige Erscheinungen bisher kaum auf hier genannte Entstehung hin untersucht oder interpretiert wurden. Sicherlich lassen sich eines Tages 'Ornamentpatinierungen', wie wir diese Erscheinung einmal nennen wollen, auch an prähistorischen und antiken Buntmetallen nachweisen. Die Voraussetzungen hierzu müssen durch gut geschultes und interessiertes technisches Museumspersonal gegeben sein, dem es nicht an Muße fehlt, einmal in einen vorerst noch spekulativen Bereich einzudringen."* (Born, H. 1985b, p 77).

Traduction proposée : *"Quand les bronzes archéologiques conservent dans des conditions favorables leur ancienne surface seulement légèrement corrodée, il existe une possibilité de trouver des restes en forme de taches ou de rayures qui peuvent signaler une patine antique ou une zone peinte mais aussi d'anciens matériaux organiques (par exemple du cuir, un textile). On trouve alors une délimitation et les endroits autrefois "couverts" apparaissent plus sombres. De telles observations ne sont pas très fréquentes, mais on doit considérer que de tels phénomènes étaient à peine examinés ou pas interprétés jusqu'à maintenant. Un jour certainement, pourra-t-on aussi prouver sur les métaux non ferreux préhistoriques et anciens la présence de "patines d'ornement", ainsi appellerons-nous ce phénomène. Les conditions nécessaires impliquent un personnel de musée bien formé et intéressé à ces techniques, qui ne manque pas d'occasion de s'intéresser à un domaine encore spéculatif pour l'instant."*

H.Born émet également l'hypothèse d'une mise en couleur de la face décorée (parfois gravée) des miroirs en bronze avec les mêmes arguments que pour la statuaire. Il ajoute que repérer les colles ou les couleurs employées est très difficile car celles-ci ont pu se dissoudre dans le sol ou être englobées dans les produits de corrosion (Born, H. 1985b, p77). Dans le cas où une incrustation de chaux ou une couche de préparation serait observée, il serait très difficile d'en préciser l'origine, artificielle ou naturelle.

H.Born présente deux objets de bronze où une polychromie a été mise en évidence. Tout d'abord, une applique figurant une tête de Gorgone datée du Ve siècle av. J.-C. (diamètre 8.2 cm, Antikenmuseum Berlin, n°Misc.8183) dont le blanc des yeux et les dents étaient vert clair, la langue et les coins des yeux rouges et l'iris noir. L'analyse de la matière rouge par spectrométrie Laser révéla la présence de mercure, calcium, magnésium, silicium, aluminium, fer, manganèse, titane et baryum. Le pigment employé était donc à base de cinabre (HgS). Outre le cuivre et l'étain (comme éléments principaux du bronze), les plages blanches se révélèrent composées de calcium, de silicium ainsi que de plus petites quantités d'aluminium, de magnésium et de fer (Born, H. 1985b, p 82).

L'autre objet est un casque venant probablement d'Italie et daté de la 1ère moitié du I siècle av. J.-C. Le décor géométrique comportait 4 couleurs : blanc, rouge, grise, et rouge clair. Aucune traces de liant n'a pu être mise en évidence mais le vernis appliqué après la découverte compliquait l'analyse. Le pigment blanc était un mélange du plâtre, carbonate de calcium et quartz avec des traces de dolomite, d'un silicate de calcium et d'aluminium et de l'antlérite comme produit de corrosion du cuivre. Le pigment rouge se compose d'hématite, de quartz et d'autres minéraux non identifiés ; il s'agit d'ocre rouge. Les couleurs rouge clair et grise étaient obtenues par mélange des couleurs précédentes et de noir végétal pour le gris (Born, H. 1985b, p 83). Bien qu'il ne décrive pas très précisément comment se présentent ces pigments ou ces traces, cet article attire l'attention sur un phénomène très peu étudié.

H.Born s'est principalement intéressé aux bronzes pour lesquels il développe une typologie des surfaces en fonction de leurs aspects et des milieux d'enfouissement des objets. L'étude de la polychromie

implique une exigence nouvelle reliée au problème de la localisation de la surface d'origine dans l'étude de la corrosion. H. Born pose le problème de la localisation de la surface d'origine ainsi que celui de son soulèvement, mais cette localisation repose encore sur peu d'indices dont le phénomène de clivage au sein de la cuprite.

D.Ullrich

Dans l'ouvrage collectif dirigé par Born, figure l'article de Detlef Ullrich sur la corrosion (Ullrich, D. 1985). Il indique que la cuprite et la ténorite sont associées dans la couche externe primaire qui peut ensuite être recouverte d'une couche de carbonate. Il présente un schéma théorique de la corrosion d'un bronze (tiré de l'ouvrage de Geilmann de 1956) dans lequel sont superposés en partant de la couche externe : l'oxyde d'étain dont la surface brune est supposée conserver la surface d'origine (*brauner Rand an der Originaloberfläche* : bordure brune sur la surface d'origine), le carbonate de cuivre, l'oxyde de cuivre et le métal. Il précise que l'étain reste en place dans les couches de corrosion englobant également le fer alors que le cuivre mais aussi le zinc, le plomb ou le nickel peuvent diffuser dans le milieu environnant (Ullrich, D. 1985, p 99).

D.Ullrich soulève le problème de la formation des stratigraphies de couches alternées de carbonate et d'oxyde de cuivre sans mentionner la position de la surface d'origine dans ces corrosions complexes (Figure 2.16).

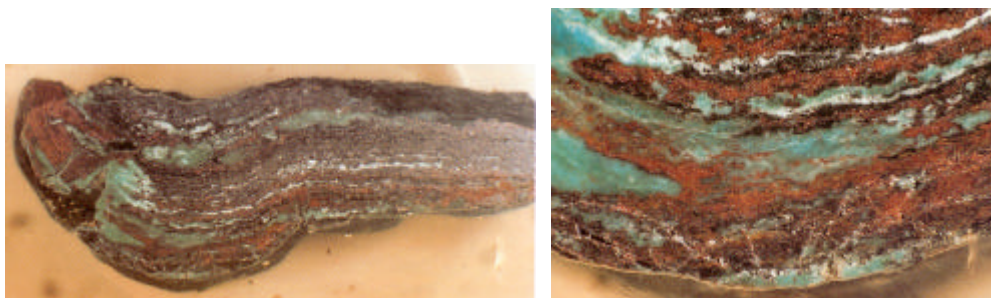


Figure 2.16 Coupe transversale d'une stratigraphie par bandes alternées d'un bronze corrodé (Ullrich, D. 1985, p 100). A gauche : coupe du fragment, à droite : détail.

M.Jaro

Marta Jaro, chimiste travaillant au Musée de Budapest, présente quelques options de nettoyage et leur conséquence sur la conservation de la surface d'origine et donc indirectement sur la valeur historique de l'objet : *"Völlige Entfernung der Korrosionsprodukte (Abb. 1 a, Figure 2.17): in diesem Falle können wir sicher sein, daß wir auch das sich gelegentlich direkt auf der Oberfläche bildende Kupferchlorid vom Gegenstand entfernt haben. Dabei werden aber auch die die originale Oberfläche bewahrenden Oxidschichten vernichtet; der Bronzegegenstand wird also seinen historischen Wert zum Teil oder völlig verlieren.*

Der Restaurator ist demnach zu einem Kompromiß gezwungen: zuerst entfernt er jene, die originale Oberfläche (Abb. 1c, Figure 2.17) bedeckende Schicht, um den historischen Wert des Gegenstandes wiederherzustellen, dann stabilisiert er das Objekt, d.h. er versucht Bedingungen zu schaffen, unter denen das unter der originalen Oberfläche befindliche Kupferchlorid zusammen mit der Feuchtigkeit der Umgebung nicht weiter reagieren kann." (Jaro, M. 1985, p 145).

Traduction proposée : *"L'élimination complète des produits de corrosion (ill. 1 a, Figure 2.17) : dans ce cas nous pouvons être sûrs que nous aurons aussi éliminé les chlorures de cuivre parfois formés directement à la surface de l'objet. Comme cela, les couches d'oxyde préservant la surface d'origine sont détruites, et de plus l'objet de bronze perdra partiellement ou complètement sa valeur historique.*

En conséquence le restaurateur est contraint à un compromis : d'abord il élimine la couche de corrosion recouvrant la surface d'origine (ill. 1 c, Figure 2.17) pour restaurer la valeur

historique de l'objet, puis il stabilise l'objet, c.-à-d. il essaie de créer les conditions dans lesquelles le chlorure de cuivre se trouvant sous la surface d'origine ne peut pas réagir ultérieurement avec l'humidité du milieu environnant."

Elle montre que la stabilisation de la corrosion est également considérée en fonction de la surface d'origine. Elle semble considérer que le nettoyage mécanique est davantage approprié à la mise au jour de la surface d'origine mais elle n'écarte pas la possibilité d'utiliser des nettoyages chimiques en combinaison : *"Die originale antike Oberfläche einer Bronze kann am sichersten mechanisch freigelegt werden. Mechanische Methoden werden jedoch in einigen Fällen mit chemischen Verfahren kombiniert angewendet."* (Jaro, M. 1985, p 146). Traduction proposée : *"La surface ancienne originale d'un bronze peut être mise au jour le plus sûrement mécaniquement. Les méthodes mécaniques sont cependant combinées dans certains cas avec les procédés chimiques."*

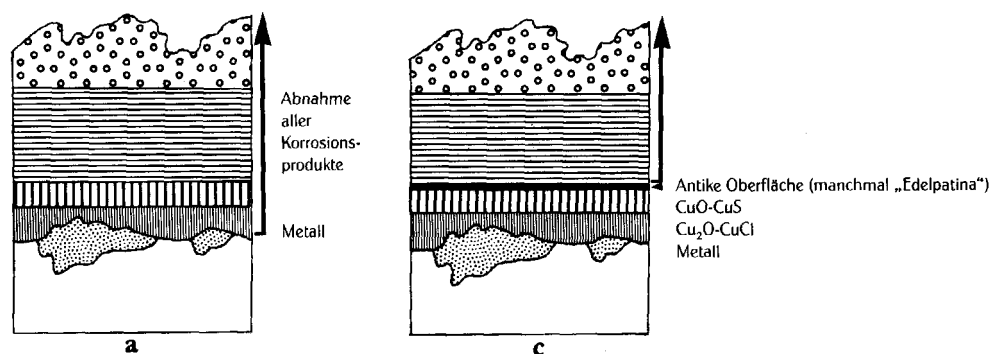


Figure 2.17 Statigraphies de la corrosion d'un bronze (Jaro, M. 1985, p 145).

Marta Jaro ne précise pas les indices de localisation de la surface d'origine mais dans les schémas illustrant son article, la surface d'origine correspond à une couche sombre identifiée ici comme un mélange de cuprite et de sulfure de cuivre. Dans cet ouvrage collectif, la couleur noire de la couche de cuprite supportant la surface d'origine est attribuée soit à la présence de la ténorite, soit à celle d'un sulfure de cuivre également noir. A noter que la surface d'origine n'est pas ici située entre deux couches de cuprite.

2.1.1 W. A. Oddy, N. Meeks (1975-1993)

William Andrew Oddy, a travaillé en tant qu'analyste et chimiste au British Museum Research Laboratory avant de prendre la direction du Conservation Department. Ses travaux rassemblent de nombreuses études sur la métallurgie ancienne et notamment les objets en or, les monnaies et les techniques de dorure.

Bibliographie consultée : (Charalambous, D. et Oddy, W.A. 1975), (Oddy, W.A. 1975), (Oddy, W.A. et Meeks, N.D. 1982), (Oddy, A. et al. 1988), (Oddy, W.A. 1988), (Oddy, W.A. 1993),

Dans le cadre de recherches sur la réduction "consolidatrice" de l'argent, W.A. Oddy et D. Charalambous avaient volontairement corrodé électrolytiquement des fils d'argent moderne dans une solution de chlorure de sodium. Ils observèrent que l'oxydation totale du fil conduit à la formation d'une cavité par transport des ions argent à travers les couches de chlorure d'argent : *"the diameter of the central cavity is approximately equal to that of the original silver wire, indicating that the corrosion process involves the migration of the silver ions outwards through the thickening layer of silver chloride."* (Charalambous, D. et Oddy, W.A. 1975, p 219).

Dans des conditions électrochimiques favorables (densité de courant faible), la corrosion du fil d'argent conduit donc à un transport complet de l'argent à travers des couches de chlorures d'argent qui présentent une cohésion suffisante au maintien de la forme de l'objet.

Parfois la corrosion n'aboutit pas à la formation d'une cavité correspondant au volume de la masse métallique d'origine, mais à une cavité centrale plus petite : les auteurs attribuent cette caractéristique à la pénétration de l'électrolyte au sein de la cavité à travers la couche de chlorure d'argent : *"Sometimes the corroded wires have cavities which are far smaller than the diameter of the original silver wire, and this must be attributed to the electrolyte seeping into the cavity during the corrosion process. In such cases the line of the "original surface" of the silver wire is often visible within the thickness of the corrosion product."* (Charalambous, D. et Oddy, W.A. 1975, p 219).

Ils observent une "solution de continuité" dans les couches de chlorure d'argent qui correspond à la surface d'origine. Hélas, il ne donne pas d'informations plus précises sur les propriétés des produits de corrosion de part et d'autre de cette surface d'origine.

Après avoir soumis les fils d'argent artificiellement corrodés à un traitement de réduction électrolytique, ils constatent que le volume de la cavité centrale n'a pas varié et que le fil d'argent réduit a conservé le volume du fil corrodé qui représente à peu près deux fois celle du fil d'origine. Les couches d'argent réduit sont en revanche très poreuses et l'on peut dans certains cas observer une différence de compacité entre les deux couches situées de part et d'autre de la "ligne de la surface d'origine" : *"Detail showing porous outer layer of reduced silver and more compact inner layer within the line of the "original surface"."* (Charalambous, D. et Oddy, W.A. 1975, p 225).

W.A.Oddy et D.Charalambous emploient le terme de *"line of the original surface"*. Ils concluent en suggérant un thème de recherche qui ne semble pas avoir reçu jusqu'à aujourd'hui un accueil digne de son intérêt : *"Finally, the metallographic structures of the reduced silver have shown to contain unusual features whose occurrence is not yet fully explained."* (Charalambous, D. et Oddy, W.A. 1975, p 221). Ces expériences montrent qu'il est possible de réaliser sur des éprouvettes, une corrosion totale d'un fil d'argent avec transport des ions métalliques à l'extérieur du volume initial de l'objet. Ce mécanisme serait important à étudier car la corrosion du fer présente des similitudes ; le cœur de l'objet devient progressivement creux.

Dans un article écrit avec N.D.Meeks sur d'inhabituels phénomènes de corrosion des bronzes, W.A.Oddy rapporte, pour la première fois indique-t-il, la présence d'une structure dendritique fantôme au sein de couches de corrosion de bronzes (*ghost dendritic structure*) (Oddy, W.A. et Meeks, N.D. 1982, p119). Les analyses indiquèrent la présence majoritaire de l'étain. Il renvoie au mécanisme proposé par Gettens qui propose une dissolution de l'étain suivie de sa précipitation immédiate selon un processus de *"replacement reaction"*. Il cite également d'autres cas de conservation de la structure métallurgique d'objets en argent ou en fer, mais il n'indique pas de conséquences sur la localisation de la surface d'origine.

Ils présentent également une étude d'une structure de bandes alternées (bandes de cuprite et oxyde d'étain amorphe (?), recouvertes de malachite) d'un bronze quaternaire (CuSn20Pb10Zn2). La structure métallurgique du métal non corrodé présentait des grains équiaxes avec des globules de plomb soit entre les grains, soit au cœur des grains. Bien que la structure métallurgique ne soit pas conservée dans les produits de corrosion (pas de structure fantôme), ils indiquent la présence de globules de plomb au sein des produits de corrosion dont la forme subsiste malgré la corrosion du plomb (Oddy, W.A. et Meeks, N.D. 1982, p 121). Ici encore, il ne précise pas la localisation de la surface d'origine mais on peut déduire de la présence des globules de plomb transformés que la surface d'origine est au-dessus de ces couches alternées.

Plusieurs exemples sont également rapportés concernant le sulfure de cuivre. Dans certains cas, il peut se former une couche noire, fine, présentant un éclat, supposée être un sulfure de cuivre mais qui est parfois identifiée à tort comme une pseudo-argenture (*pseudo-silvering*). Cette couche est séparée du noyau métallique par une couche de cuprite (Oddy, W.A. et Meeks, N.D. 1982, p 122).

Dans le cas d'un objet en bronze doré, la structure métallurgique de grains équiaxes est également préservée dans la couche de sulfure et de chlorures de cuivre et d'oxydes d'étain située entre le métal non corrodé et la dorure. Enfin dans un cas de corrosion par pustules noires (*black spot "disease"*) sur un objet doré ; *"The layer of gilding clearly marks the original surface of the bronze"* (Oddy, W.A. et Meeks, N.D. 1982, p 122).

En relatant l'histoire de la restauration des objets métalliques, W.A.Oddy fait remarquer que les techniques de nettoyage employées ont changé au milieu du XXe siècle : *"At the same time, the approach to cleaning has been to rethink the automatic use of chemical and electrolytic methods and to return to manual ones, which include the use of dental burrs, vibrating engraving tools and airbrasive equipment."* (Oddy, W.A. 1988, p 473).

Lors d'une autre conférence reprenant les mêmes thèmes, W.A.Oddy ajoute : *"What these books (les ouvrages publiés durant la première moitié du XXe siècle, Ndla) demonstrate so well is that the aim of the early conservators was to clean the objects and, in particular, to free metal objects of their corrosion products. Hence the development and use of chemical solvents and of electrochemical and electrolytic stripping methods is clearly chronicled in these publications, and the tradition that corrosion removal was invariably necessary persisted until the 1960's. Since then, thankfully, there has been a change and most metal conservation now aims at first stabilizing the metal and then at selective and restricted manual cleaning to try and reveal decoration and to "liberate" the original surface."* (Oddy, W.A. 1993, p 13).

Il cite un exemple de dommage occasionné par un mauvais choix de techniques : *"In cases where the corrosion is not excessive, removal of all the corrosion products may be acceptable, but in many cases the result is effectively to destroy the object, as in the case of an iron knife from the Roman fort at Hod Hill, Dorset, which has lost its original outline as the result of electrolytic reduction."* (Oddy, W.A. 1988, p 473). On notera l'emploi de *"original outline"* au lieu de *"original surface"* pour cet exemple d'objet en fer.

Dans deux articles reprenant les mêmes thèmes W.A.Oddy présente une vue générale des principaux problèmes de conservation-restauration des objets métalliques (Oddy, W.A. 1988; Oddy, W.A. 1993). Il cite :

- La stabilisation de la corrosion active des objets archéologiques en métaux cuivreux et ferreux ;
- La conservation des sculptures métalliques en extérieur ;
- La conservation des métaux modernes (aluminium, zinc) ;
- La corrosion des métaux dans le musée (corrosion des cuivreux, de l'argent) ;
- La présence d'informations dans les couches de corrosion (*evidence preserved in corrosion layers*).

A propos de ce dernier point, il rappelle l'importance de la conservation et de l'étude des restes organiques minéralisés, la présence de structure métallurgique et la possibilité de retrouver des restes de décoration comme des peintures. Mais les problèmes du nettoyage et de la localisation de la surface d'origine ne sont pas mentionnés. L'observation de la structure métallurgique n'a pas été employée à la localisation de la surface d'origine. Les premiers travaux de W.A.Oddy concernent davantage le problème de la surface d'origine que les articles ultérieurs.

Nigel Meeks a étudié les bronzes à haute teneur en étain et les traitements de surface associés (étamage, argenture, etc.). Bibliographie consultée : (Meeks, N. 1993a), (Meeks, N. 1993b), (Meeks, N.D. 1987).

La constitution de la surface des alliages cuivreux a été bien étudiée par N.Meeks qui montre les différences résultant d'un véritable étamage, de l'enrichissement en étain de la surface par un phénomène de ségrégation lors de la coulée (tin-sweat) ou en raison de la corrosion (Meeks, N. 1993b).

Dans une étude comparative de la structure des couches superficielles de miroirs en bronze à haute teneur en étain de provenances diverses (Rome, Chine), Nigel Meeks a cherché à déterminer l'apparence d'origine de ces objets. Par une observation approfondie des couches de patine, il constate qu'une structure métallurgique fantôme est présente dans la couche de patine correspondant à la surface d'origine (Figure 2.18) : *"These ghost pseudomorphic structures are in the original polished surface. There is no observable layer applied to the mirror surface over the eutectoid structures. This fact is emphasized by the round porosity of the surface which is where the original lead globules resided before mineralization."* (Meeks, N. 1993a, p 76).

N.Meeks montre que la structure métallurgique fantôme est présente dans la couche de surface (notamment des zones correspondant aux globules de plomb corrodés) ; il en déduit que la surface n'était pas patinée à l'origine (Figure 2.19) : *"They have a mineralized surface, an "altered" zone of alpha mineralization and uncorroded body metal. The eutectoid is clearly mineralized to a depth of about 2 μ m and unquestionably the original alpha + delta eutectoid reaches the mirror surface in mineralized form. The mirror would have originally been silver in colour."* (Meeks, N. 1993a, p 76).

Il conclut : *"The pseudomorphic ghost structures at the very surface of the mineralization prove that no significant layers were applied to the original bronze surface."* (Meeks, N. 1993a, p 82).

Il base sa démonstration sur le fait qu'une structure métallurgique fantôme atteint la surface visible. Or la présence d'une structure métallurgique fantôme au sein d'une couche de corrosion indique que la surface d'origine est au-dessus de la couche, mais cela ne prouve pas que la surface d'origine correspond à la l'interface supérieure de la même couche. On pourrait imaginer une couche supplémentaire ayant disparu lors de l'enfouissement par usure ou corrosion.

N.Meeks ne montre pas que la surface actuelle visible du bronze correspond à la surface d'origine. Il ne précise pas la présence d'indices comme des traces d'usures, des rayures de polissage. La seule évidence remarquable sur les micrographies est le profil régulier de la surface.

Toutefois, les études de N.Meeks constituent de rares travaux de recherche de l'aspect d'origine d'après les observations effectuées sur les objets eux-mêmes. Bien que les métaux considérés comme les bronzes à haute teneur en étain se prêtent particulièrement bien à ces observations en raison de leur corrosion peu importante et non déformante, cette démarche est essentielle.

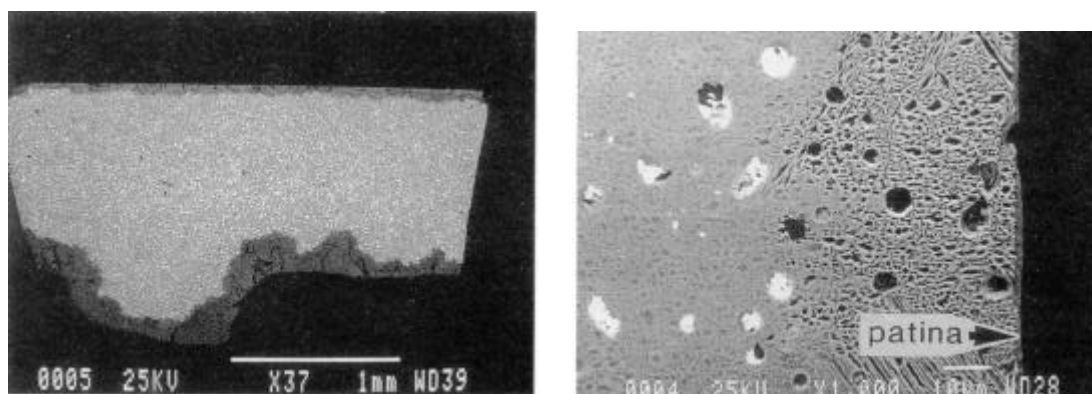


Figure 2.18 Coupe transversale d'un miroir chinois en bronze à haute teneur en étain (image MEB) à gauche. A droite, vue des couches de surface : une fine couche minéralisée (patine), puis une zone altérée et le métal sain. La zone altérée montre un départ de la phase alpha et des globules de plomb (Meeks, N. 1993a, p 75).

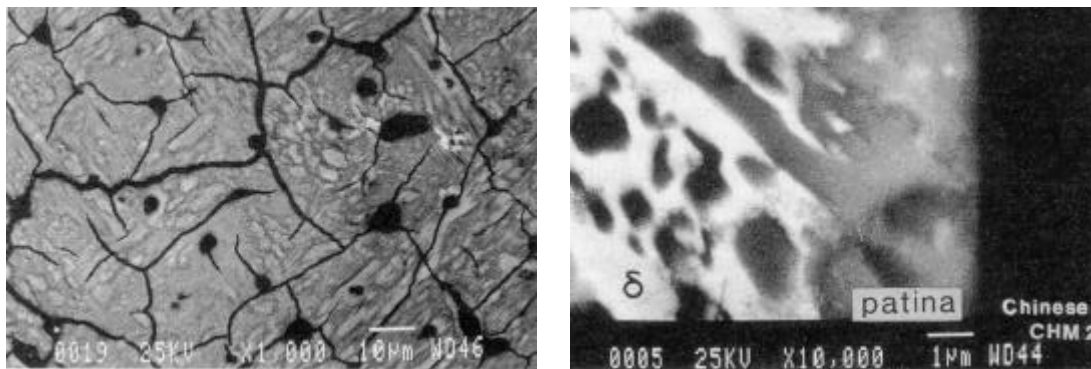


Figure 2.19 Vue de la surface du miroir chinois : la structure métallurgique fantôme est visible malgré les fissures de la surface minéralisée (crazing) (image MEB en électrons rétrodiffusés). Les trous correspondent aux globules de plomb corrodés. A droite, coupe transversale de la surface à très fort grossissement : la structure métallurgique se prolonge dans la couche minéralisée en surface (patine) (Meeks, N. 1993a, p 75).

2.1.m S.Turgoose (1982-1993)

Stephen Turgoose, chimiste de formation, a étudié les inhibiteurs de corrosion et s'est intéressé à la corrosion des métaux anciens au sein du University College de Cardiff et à la Conservation Division du British Museum de Londres (UK). Bibliographie consultée : (Turgoose, S. 1982b), (Turgoose, S. 1982a), (Turgoose, S. 1985), (Turgoose, S. 1989), (Turgoose, S. 1993).

S.Turgoose a principalement étudié les mécanismes de corrosion active du fer et les phénomènes possibles de passivation. Mais dans un article en 1989, S.Turgoose présente ses idées sur la localisation de la surface d'origine en mentionnant que ce problème suscite un large débat : *"the possible preservation of some marker of the original surface has attracted considerable debate."* (Turgoose, S. 1989, p30). S.Turgoose doit ici faire allusion à des échanges oraux car on ne peut raisonnablement pas dire que ce problème ait suscité de nombreuses publications et lui-même ne cite pas de publications en référence. Il confirme le fait que l'existence même d'indices de la surface d'origine est mise en doute.

Il précise les conditions d'existence de la surface d'origine : *"For this to be evident (the preservation of markers of the original surface) some structural or compositional change in the corrosion product must occur at the original position of the surface. In the case of copper and iron objects there is often a visible change in the appearance of the corrosion products which appears to reflect the original shape of the object."* (Turgoose, S. 1989, p 30).

Les produits de corrosion doivent être différents en structure ou en composition à l'emplacement de la surface d'origine ; ici S.Turgoose introduit la notion de position d'origine de la surface car il pose la question de savoir si cette position reflète la forme d'origine de l'objet : *"Whether the dimensions accurately reflect those of the original surface must remain uncertain. It is difficult to envisage the integrity of the shape being preserved in the original and "ghost" dimensions are significantly different."* (Turgoose, S. 1989, p30). S.Turgoose suppose qu'il "doit" se produire un déplacement et que la position de la surface d'origine ne rend plus compte des dimensions d'origine.

Selon S.Turgoose, la surface d'origine est conservée grâce à la présence de produits de corrosion de différents états d'oxydation : *"The "original surface" is preserved in a corrosion product of lower oxidation state than the outer irregular deposits ; such as cuprous oxide on copper and magnetite on iron. It would appear that the initial corrosion product sufficiently restrict oxygen access to the object close to the metal surface. Original surfaces are rarely, if ever reported on artefacts, such as lead, which have only one oxidation state in their corrosion products."* (Turgoose, S. 1989, p30). S.Turgoose ne fournit pas d'exemples à l'appui de son affirmation, ni de références bibliographiques mais il semble plutôt rapporter un avis général concernant le cuivre et le fer.

Sa mise en doute de la possibilité de retrouver une trace de la surface d'origine sur les objets en plomb est aussi due à la rareté des travaux sur ce métal. Malgré ses deux état d'oxydation, le plomb présent dans les produits de corrosion est en effet généralement à l'état PbII mais la présence de l'oxyde PbO₂ (plattnérite) qui est à l'état PbIV a été plusieurs fois rapportés (cf annexe). De plus cette explication peut être aussi mise en doute d'après les travaux effectués sur les objets en argent, notamment au British Museum par R.M.Organ ou W.A.Oddy. Ceux-ci ont montré qu'il se produit également un phénomène de conservation de la surface d'origine alors que l'argent présent dans les produits de corrosion est généralement à l'état AgI ; on ne retrouve pas mentionnés de produits de corrosion de l'argent à l'état AgII dans les objets archéologiques.

Un autre cas favorable de conservation de la surface d'origine provient de la corrosion sélective d'une phase d'un alliage : "*The original surface can also be recorded if one phase of an alloy system remains uncorroded. The most common example of this is the preservation of shape in graphitised layers of cast iron.*" (Turgoose, S. 1989, p31). S.Turgoose ne cite pas l'exemple des alliages cuivre-argent où ce phénomène est encore plus remarquable.

Enfin, S.Turgoose rapporte l'existence de structures pseudomorphes de la structure métallurgique (*pseudomorphs of the original structure*) dans le cas d'alliages biphasés, notamment les bronzes. L'explication avancée se base sur la faible solubilité des composés de l'étain qui précipitent in-situ sous forme d'oxyde d'étain alors que les composés du cuivre, plus solubles, peuvent migrer davantage (Turgoose, S. 1989, p 31).

Les opinions de S.Turgoose nous semblent bien refléter l'opinion générale du début des années 1980 : certains phénomènes sont observés fréquemment mais on ne dispose pas alors d'explications. Cette absence d'explications conduit parfois à rejeter l'existence des phénomènes.

Cet empressement à rapprocher les faits observés d'un mécanisme pourrait avoir paradoxalement ralenti le développement de la recherche sur le sujet. L'application des mécanismes connus ne fournissant pas d'explications aux phénomènes, il s'ensuit une méfiance ou un désintérêt pour le sujet. La description de la corrosion prend peu de place dans les travaux de S.Turgoose sur la corrosion active des objets archéologiques en fer.

M.Corfield

Sur la radiographie X d'un objet en fer comportant un placage, une ligne blanche peut indiquer la position de la surface d'origine : "*When reasonably substantial plating survives it is usually seen as a bright white line surrounding the object ; sometimes the line may be within the corrosion products and will indicate the original surface.*" (Corfield, M. 1982, p 11).

Mais M.Corfield met en garde contre une interprétation imprudente des radiographies car une zone plus dense de l'image (plus noire) peut être due à des produits de corrosion moins denses et la limite de la zone blanche de la radiographie X peut indiquer le noyau métallique et non la surface d'origine. Dans le cas d'objets dépourvus de placage, M.Corfield ne donne pas d'indication précise : "*the problem is of deciding where about in the mass of corrosion does the original surface of the object lie.*" (Corfield, M. 1982, p 14).

S.M.Blackshaw

Dans un article sur les techniques de nettoyage du fer archéologique, S.M.Blackshaw présente le problème de la surface d'origine de manière surprenante. Il rappelle tout d'abord la forte probabilité de la localisation de la surface d'origine dans les couches de corrosion : "*Determination of the thickness of the rust layer is important since the original surface of an object may not be at the existing iron core but within a massive rust layer.*" (Blackshaw, S.M. 1982, p 16). Mais quelques lignes plus loin, il ajoute : "*If a sound metal core is overlaid with rust, then even if the rust layer is several millimetres thick as long as the original surface is considered to be at the surface of the core a wet cleaning technique can be used.*". Cette remarque est très surprenante car on conçoit mal que dans le cas d'une zone corrodée constituée de rouille sur plusieurs millimètres d'épaisseur, la surface d'origine corresponde encore à la surface du noyau métallique ; d'où proviendrait le fer constituant cette épaisse couche de rouille ?

S.M.Blackshaw décrit les outils employés pour le nettoyage mécanique sans préciser comment localiser la surface d'origine. Il insiste sur l'intérêt de ces techniques mécaniques qui autorisent un contrôle constant de l'opérateur mais n'explique pas comment peut s'effectuer le contrôle, à moins d'envisager cette opération comme entièrement subjective, ce que son propos ne suggère pas d'ailleurs (Blackshaw, S.M. 1982, p 18).

S.Aoki

En 1987, Shigeo Aoki, travaillant à Tokyo (Japon), montre une problématique du nettoyage proche de celle que l'on connaissait en Europe : *"It is quite rare to find iron objects whose original shapes have been kept unchanged ; Removing the rust too much from the object will often lead to the demolition of its original shape. The aim of cleaning is to secure precisely the objects' shape that clearly shows its function. To begin with, we need to clean the object carefully so as to impair its archaeological value, examining its X-Ray photographs and referring to other related objects."* (Aoki, S. 1987). La présence de la forme d'origine dans les oxydes est bien connue.

2. 2 Un certain scepticisme envers la surface d'origine

2.2.a T.Stambolov (1985)

Todor Stambolov, chimiste de formation, a dirigé le Central research Laboratory for Objects of Art and Science d'Amsterdam. Ses recherches ont porté principalement sur les métaux, la pierre et le cuir. Il a publié en 1968 une monographie sur la conservation et la restauration des métaux historiques et archéologiques, réédité en 1985 (Stambolov, T. 1985). Tout en refusant le terme de manuel, il précise dans la préface que cet ouvrage présente comment aborder la conservation des antiquités : *"I hope that, after having read the Monograph, any reader interested in this field would have learned how to think about conserving an antiquity and not what to think about it."* (souligné par l'auteur).

Bibliographie consultée : (Stambolov, T. 1968), (Stambolov, T. et van Rheedeen, B. 1968), (Stambolov, T. 1978), (Stambolov, T. 1985).

Son ouvrage aborde de manière détaillée la corrosion qu'il oppose à l'érosion. Ces deux mécanismes proviennent de la dissolution du métal ; lorsque les produits de dissolution restent sur le métal il s'agit de la corrosion et de l'érosion dans le cas contraire (Stambolov, T. 1985, p 6).

Dans les généralités sur la corrosion, T.Stambolov développe les mécanismes chimiques mais reste très discret sur les phénomènes macroscopiques et notamment ceux touchant à la surface, que ce soit à propos de la passivation (p 40), des interactions sol-objet (p 46) ou du nettoyage. L'index du livre, qui contient *patina*, ne comporte pas d'entrée pour les mots suivants : *surface, original surface, epidermis, pseudomorphic*. T.Stambolov développe une approche principalement orientée vers les mécanismes réactionnels des matériaux que ce soit pour la corrosion (interaction métal/milieu) ou les traitements (interaction métal/réactifs). Les aspects topographiques et phénoménologiques ne sont que très rarement évoqués hormis les cas où cela influence la vitesse de la corrosion comme la fissuration, la porosité, etc. Il n'est donc pas surprenant que le problème de la surface d'origine ne soit introduit qu'à travers la citation d'autres travaux.

Sur la corrosion des alliages cuivreux T.Stambolov attire notre attention sur le comportement de l'étain qui reste in-situ même lorsqu'il est complètement transformé en oxyde SnO₂ qui peut se transformer en acide stannique par hydratation (Stambolov, T. 1985, p 89 et suiv.). La migration du cuivre dans le milieu entraîne une augmentation de la concentration de l'étain qui préserve la forme initiale : *"Accordingly as the corrosion proceeds, stannic acid by being immobile, maintains the initial form of the bronze object."* T.Stambolov se réfère ici aux travaux de Jedrzejewska et de Geilmann datant de 1956 ; cette partie ne semble pas avoir été mise à jour pour l'édition de 1985.

Son hommage aux travaux de Rosenberg nous semble révélateur de l'intérêt majeur de T.Stambolov pour les mécanismes de corrosion qu'il semble dissocier des problèmes de nettoyage : *"One of the first authors who emphasised the importance of a physico-chemical approach to the treatment of excavated bronze objects, was Rosenberg, who took the trouble to register all possible surface irregularities observed by him on bronzes that had endured a long burial. He was, however,*

primarily concerned with the cleaning of these objects and his interest in the corrosion mechanisms was but of subsidiary nature." (Stambolov, T. 1985, p 94).

Le long développement qu'il consacre à la patine expose les problèmes esthétiques de couleur et de texture, inclut une partie historique, se poursuit par une discussion sur le rôle des espèces chimiques et du milieu en général sur la couleur de la patine et se termine par le problème de la corrosion active. Le fait que la patine noble conserve la surface d'origine est évoqué : *"Outdoors in unpolluted air or even better, inclosed spaces like in tombs, the reactions which change the bronze surface will proceed at a slow rate, and the patina will appear then as a thin, smooth layer which does not misrepresent the original form of the object. Such patina with reference to bronze antiquities is called noble patina."* (Stambolov, T. 1985, p 96). Dans ce passage, T.Stambolov associe la conservation de la forme originale avec la faible vitesse de la corrosion. On peut noter la formulation très prudente employée pour évoquer la conservation de la forme originale.

Dans le cas des alliages ferreux enfouis en milieu humide, T.Stambolov indique que la forme d'origine est conservée dans le cas des fontes en raison de la graphitisation (*graphitization*) (Stambolov, T. 1985, p 124). Les objets en fer forgé sont en revanche couverts d'une concrétion formée d'un mélange de produits de corrosion et d'organismes marins sans conservation de la forme d'origine.

En eaux marines profondes (sans autre précision), les objets en fer sont recouverts irrégulièrement de concrétions poreuses de nature calcaire qui ne protègent pas le métal mais qui préservent la forme : *"Iron in deep seawater is usually covered with voluminous porous deposits of mainly carabonatiuous matter, which have no significance for the preservation of iron. The corrosive process in such conditions although very slow, can destroy all of the metal over a long period of time. The carbonates in the concretion serve however, ads form-conservating agents. By maintaining high pH values, they hinder the diffusion of the iron corrosion products in the surrounding. The rust components are thus immobilized, and the initial outline of the metallic object is thereby preserved."* (Stambolov, T. 1985, p 126 l'orthographe a été respectée).

Lorsqu'il expose les problèmes de traitement (nettoyage et stabilisation) des objets en fer, il évoque tout d'abord le cas des objets dont la forme d'origine subsiste grâce à la concrétion qui constitue un moule autour de l'objet : *"To break through the cryptic appearance of a concretion it is seen as a mould in which the original object, already destroyed by the corrosion process has been replaced by a cavity. And it is that cavity which, from that time on, outlines the original shape of the object, although it may scarcely contain anything but some preserved iron corrosion products."* (Stambolov, T. 1985, p 133).

Puis il présente le cas des objets qui contiennent encore un noyau métallique informe (*disfigured metallic core*) qui posent un problème de stabilisation de la corrosion mais il n'évoque pas le problème de leur nettoyage.

T.Stambolov ne parle pas du cas des objets sans noyau métallique mais dont la concrétion ne représente pas le contour d'origine ; il représente pourtant une grande partie des objets découverts. Plus loin il classe les objets en fer en 3 groupes (Stambolov, T. 1985, p 137) :

- ◆ Concrétions qui renferme un noyau métallique préservant la forme d'origine ;
- ◆ Concrétions avec un noyau métallique informe ;
- ◆ Concrétions sans noyau métallique.

Concernant ces dernières, il écrit : *"concretions without metallic core are as such of no value, unless they are shaped and this is, normally, based on predictions as to the original metallic form. The modelling is done with needles, vibro-tools and wire-brushes."* (Stambolov, T. 1985, p 143). Il ne parle d'aucun indice concernant la recherche de la forme d'origine de ces objets. Bien plus il considère ce travail comme complètement subjectif ainsi qu'en témoigne le vocabulaire utilisé : modelage (*modelling*) basé sur des présupposés.

On remarque ainsi que T.Stambolov ne développe pas les techniques de nettoyage mécanique qui sont citées pour mémoire alors qu'il présente de nombreuses techniques chimiques et électrochimiques. D'où vient ce choix de T.Stambolov ? Cela proviendrait-il d'une préférence naturelle de chimiste mais

le projet de T.Stambolov est de présenter comment penser la conservation. Il ne peut donc s'agir d'une préférence personnelle. Il nous semble que les techniques chimiques et électrochimiques peuvent apparaître "objectives" en ce sens que leur action ne dépend pas d'un choix continu de l'opérateur contrairement à la plupart des techniques mécaniques.

Dans le cas des objets en fer provenant de crémation, T.Stambolov rapporte les propos de Vogel et mentionne la présence d'une couche de corrosion noire, brune ou rouge, adhérente et protectrice appelée "*fire patina*" ou "*noble rust*". Il indique que le fer est très peu altéré sans mentionner si cette couche correspond à la surface d'origine (Stambolov, T. 1985, p 132).

Dans le cas du plomb, il cite une remarque de Mazaneth : "*Mazaneth observed that many excavated lead objects had some relief which was retained even when the objects appeared severely corroded.*" (Stambolov, T. 1985, p 168). La formulation de cette remarque et le contexte de l'ensemble du livre sont révélateurs de l'étonnement de T.Stambolov, mêlé d'une certaine incrédulité, chaque fois que la forme ou la surface d'origine est encore repérable malgré une corrosion avancée. Il précise que la surface peut-être visible dans la couche de carbonate basique de plomb. Celle-ci peut être réduite en plomb par traitement électrolytique afin de retrouver les détails de surface sur la surface du plomb réduit.

Dans le cas de l'argent à la fin de l'ouvrage, T.Stambolov cite les travaux de A.France-Lanord et de R.M.Organ. Il mentionne les termes de "*original surface*" et de "*epidermis*" à propos du nettoyage d'alliages argent-cuivre ayant subi une corrosion sélective ; le nettoyage consiste à éliminer les carbonates de cuivre pour retrouver la surface de l'argent (Stambolov, T. 1985, p 187).

T.Stambolov ne parle de surface d'origine que dans le cas de l'argent où celle-ci est encore métallique ; il pourrait refuser de considérer cette notion dans les cas où il ne s'agit que d'une interface entre des produits de corrosion.

L'ouvrage de T.Stambolov est largement construit sur une compilation de nombreux ouvrages et articles d'ailleurs cités précisément. Nombre de ces ouvrages évoquent le problème de la surface d'origine ; il est symptomatique que T.Stambolov n'ait pas abordé cette notion mais se soit limité à citer les auteurs concernés.

Lorsqu'il définit le nettoyage, il ne précise pas les objectifs généraux, ni la nature et la situation des produits de corrosion à éliminer ; ces questions semblent être considérées comme évidentes (Stambolov, T. 1985, p48). Dans les annexes, il classe les techniques de nettoyage en deux groupes : pour une élimination totale de la patine, et sans une élimination radicale de la patine.

2.2.b W.Mourey (1987)

William Mourey, conservateur-restaurateur au CNRS, écrivit un manuel sur la conservation des antiquités métalliques en 1987. Ses travaux ultérieurs portaient principalement sur l'évaluation des techniques de protection des métaux.

Bibliographie consultée : (Mourey, W. et Mourey, S. 1987), (Mourey, W. 1987a), (Mourey, W. 1987b).

Dans le chapitre 2.3. consacré à l'élimination des produits de corrosion, W.Mourey indique les objectifs du nettoyage : "*comprendre la fonction de l'objet et remettre en évidence son décor, ses traces d'utilisation ; éliminer les produits dangereux pour sa survie.*" (Mourey, W. 1987a, p 38).

Ces indications sur le moyen d'atteindre ces objectifs sont moins précises : « *L'intervention devra se concentrer entre ces deux limites :*

- *une limite supérieure dans le cas où l'objet est en très bon état ;*
- *une limite inférieure dans le cas inverse où l'objet ne possède plus les capacités suffisantes pour supporter un traitement ; dans le cas, par exemple, où il n'y a plus de noyau métallique.*

Toute opération ne pourra commencer que si l'on se trouve entre ces deux limites ; ceci nécessite une connaissance assez bonne de l'objet qui peut être obtenue par une analyse préalable."

W.Mourey indique ensuite les grandes familles de techniques mécaniques, chimiques et électrochimiques et développe chacune d'entre elles.

Mais la définition du nettoyage n'est pas précisée davantage ; on ne sait donc pas si par le terme de limite, il désigne la diminution d'épaisseur des couches de corrosion ou en d'autres termes la quantité de produits de corrosion éliminés.

Les traitements mécaniques sont les plus employés d'après W.Mourey pour deux raisons : "*parce que la seule habilité manuelle peut suffire, et parce que beaucoup de techniques simples sont utilisables avec du matériel bon marché.*". Si l'on suit aisément l'auteur sur la seconde raison, la première apparaît bien surprenante d'autant qu'il indique immédiatement après : "*Ces traitements ont l'avantage d'être précis et peu dangereux pour les objets s'ils sont bien appliqués. En revanche, ils sont très longs et nécessitent l'emploi de personnel qualifié ; de plus, ils ne peuvent répondre à l'ensemble des problèmes posés par l'élimination des produits de corrosion.*"(souligné par l'auteur). Ce correctif nous semble plus proche de la réalité mais il reste que W.Mourey n'informe pas le lecteur de la nature des produits de corrosion qu'il faut enlever alors qu'il détaille les techniques employées.

Pourquoi le problème de la localisation de la surface d'origine n'est-il pas abordé dans ce livre (ce mot n'apparaît pas, ni aucun mot équivalent) alors que dans un article traitant du traitement de trésors monétaires, W.Mourey parle de "surface d'origine" (Mourey, W. 1987b) ?

Lorsqu'il aborde le problème de la patine à partir des définitions données dans différents dictionnaires, il réfute successivement :

- le fait d'appeler patine l'altération qui se forme sur des objets anciens en bronze et plus particulièrement des œuvres d'art en invoquant le fait que la patine est seulement une altération de même nature que d'autres altérations présentes sur d'autres métaux et sur d'autres objets usuels que l'on ne désigne pas sous ce terme ;
- la notion d'esthétique associée à la patine en raison du caractère subjectif et non-scientifique de cette notion "*qui ne peut être prise en compte ni par les scientifiques ni par les archéologues*", de plus rappelle-t-il, elle est fluctuante ;
- la marque d'ancienneté donnée par la patine "*car seule une analyse poussée d'une altération permet de déterminer si l'objet est antique ou non. La patine n'est donc en aucun cas un signe d'authenticité.*" (Mourey, W. 1987a, p 57-58).

W.Mourey propose d'abandonner définitivement le terme de patine pour ne plus utiliser que les termes d'altération ou de corrosion. Cette remarque conclut la partie consacrée au nettoyage sans que l'auteur ne propose une distinction entre différentes surfaces de l'objet.

Les arguments avancés par W.Mourey sont surprenants :

- ♦ Il ne semble pas accepter la patine sous le prétexte qu'elle introduit une inégalité entre les objets : les œuvres d'art étant les seuls objets nobles dignes de recevoir cet hommage. Il oublie ici que la patine artificielle peut être une caractéristique propre de la statuaire de bronze alors que les objets usuels en sont la plupart du temps dépourvu sauf dans certains cas où l'on parlera plus volontiers de traitements de surface, marquant souvent une origine autre qu'esthétique, et dans d'autre cas d'une patine d'usage. La notion de patine est indissociable de la compréhension de certains objets.
- ♦ Si la notion d'esthétique peut être considérée comme subjective, il est plus grave de ne pas tenir compte de la fonction esthétique de la patine qui est un fait.
- ♦ Il conteste à juste titre la patine comme preuve d'authenticité mais il oublie que la patine provoque une perception d'ancienneté. Cette perception peut être trompeuse dans le cas d'une fausse patine - c'est à dire exécutée dans le but délibéré de tromper sur l'ancienneté réelle - ou dans le cas d'une altération rapide d'un objet. Il nous semble que l'assimilation entre "signe d'authenticité" et "marque d'ancienneté" est erronée.

Ce refus de reconnaître la patine en raison de son caractère subjectif nous semble révélateur de la démarche de W.Mourey. D'une part, il présente les techniques d'analyses, de conservation-restauration

en précisant les différents types d'outils, de produits, en indiquant la composition des réactifs, et d'autre part, il ne précise pas la nature des produits de corrosion à éliminer par ces mêmes méthodes.

Dans une publication ultérieure, W.Mourey parle de surface initiale ou de surface d'origine à propos d'un trésor monétaire en argent mais indique seulement que la surface d'origine a été découverte par élimination de la couche de chlorure d'argent (Mourey, W. et Mourey, S. 1987, p27), (Mourey, W. 1987b, p4). Il emploie également le terme d'épiderme dans le cas des objets en fer qu'il situe sur les "*niveaux de magnétite*" (Mourey, W. et Mourey, S. 1987, p 36).

Puisque dans des publications contemporaines, W.Mourey parle de ces notions de surface d'origine, pourquoi ne les aborde-t-il pas dans son manuel sur la conservation ?

Cette apparente contradiction dans la démarche s'explique probablement par le fait que W.Mourey considérait les problèmes liés à la surface d'origine (existence, localisation) comme essentiellement subjectifs et donc qu'il doutait de sa réalité physico-chimique. Il rejoint en cela la démarche de T.Stambolov.

Chapitre 3 Une recherche spécifique à la conservation-restauration (depuis 1985) : la définition de la surface d'origine

3. 1 La généralisation du concept de surface d'origine

Lors de la première réunion des conservateurs-restaurateurs en archéologie en 1987 en France, il est significatif de constater le peu de place que prenaient les problèmes liés à la définition du nettoyage (Mourey, W. et Mourey, S. 1987). Alors que le thème de cette réunion englobait tous les aspects de la conservation-restauration, l'essentiel des débats fut consacré à la stabilisation de la corrosion, à la protection ou aux techniques chimiques et électrolytiques de nettoyage sans que la discussion n'aborde la localisation de la surface d'origine.

De même, les traitements mécaniques de nettoyage n'occupent qu'une seule page sur les 22 pages consacrées aux métaux malgré le plaidoyer de A.Rapin qui déclara : *"Le traitement mécanique constitue l'essentiel du travail sur le fer. Il faut sensibiliser les gens au problème du décapage de l'épiderme et ceci sans le secours des radiographies. C'est un problème de sensibilité, de coloration d'oxyde, d'expérience manuelle et visuelle. Souvent, les restaurations d'objets se sont arrêtées au-dessus de l'épiderme."* (Mourey, W. et Mourey, S. 1987, p36). Dans cet échange, C.Forrières ajouta : *"En ce qui concerne le traitement mécanique à Nancy, il représente 90 % des techniques employées."*

Vu la place importante des techniques de nettoyage mécanique dans l'activité quotidienne d'un laboratoire et le peu de temps consacré à ce problème lors d'une réunion, un observateur extérieur concluerait logiquement que cet aspect de la conservation ne pose aucun problème. Nous savons qu'il n'en est rien, alors quelle explication donner à ce paradoxe ? Pourquoi des conservateurs-restaurateurs se réunissant pour échanger informations et débattre de problèmes techniques n'abordent-ils pas ce sujet ?

Pourtant à cette époque la situation change, et rapidement nous allons observer une généralisation de l'emploi de ce concept dans les publications durant les années suivantes. Le problème de la surface d'origine va même être placé au cœur de la réflexion sur la conservation des objets métalliques archéologiques dans deux manuels publiés en 1990 par des auteurs qui n'étaient pas spécialement en contact (Berducou, M.C. 1990; Cronyn, J.M. 1990).

3.1.a North, MacLeod, Pearson (1972-1999)

A ce jour, le seul ouvrage de conservation spécialisé dans le mobilier de fouilles sous-marine fut publié en 1987 sous la direction de Colin Pearson, chimiste de formation, Lecturer en conservation au Canberra College of Advanced Education (Australie). Neil A.North, et Ian Donald MacLeod, auteurs des chapitres sur les métaux sont également australiens et chimistes. Ces trois auteurs ont également publié ensemble ou séparément d'autres articles sur la conservation des métaux et notamment sur la technique de stabilisation du fer par le sulfite alcalin. Dans cette section, seront donc rassemblés les commentaires sur cet ouvrage et sur leurs autres publications.

Bibliographie consultée : (Pearson, C. 1972), (North, N.A. et Pearson, C. 1975), (North, N.A. 1976), (North, N.A. et Pearson, C. 1978), (Pearson, C. 1981), (MacLeod, I.D. et Ritchie, I.M. 1981), (MacLeod, I.D. 1981), (North, N.A. 1982), (MacLeod, I.D. 1982), (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987), (North, N.A. 1987), (MacLeod, I.D. 1982), (MacLeod, I.D. 1985), (Taylor, R.J. et MacLeod, I.D. 1985), (MacLeod, I.D. 1987b), (MacLeod, Ian Donald 1989a), (MacLeod, Ian Donald 1989b), (MacLeod, Ian D. 1989), (MacLeod, I.D. 1990), (MacLeod, I.D. 1991b), (MacLeod, I.D. 1991a), (Carpenter, J. et MacLeod, I.D. 1993), (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995), (MacLeod, I.D. 1996), (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1996), (MacLeod, I.D. 1998), (MacLeod, I.D. et Romanet, A.S. 1999).

Fonte de fer

Dans le manuel de 1987, N.A.North décrit précisément le mécanisme de corrosion de la fonte en eau de mer (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987). Cette description est reprise à l'annexe C ; nous ne précisons ici que les indications fournies par N.A.North sur la localisation de la surface d'origine.

Les concrétions d'organismes marins se forment facilement sur les métaux ferreux dans la plupart des milieux marins (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 76). Elles forment une barrière qui protège le métal contre une abrasion due au mouvement de l'eau chargée de sédiment. Ces concrétions isolent le métal du milieu marin et les conditions physico-chimiques sous cette barrière sont très différentes du milieu marin, notamment le pH, le potentiel redox ou encore les concentrations en anions.

N.A.North a décrit le processus de remplacement (*replacement process*) du carbonate de calcium des organismes marins par le carbonate de fer (cf. Annexe C). Il s'agit ici d'un mécanisme très proche des mécanismes de fossilisation étudiés en taphonomie (Briggs, D.E.G. et Crowther, P.R. 1990; Donovan, S.K. 1991).

N.A.North conclue son propos en précisant que la concrétion transformée en produits de corrosion du fer constitue une réplique des dépôts d'organismes marins : *"The end of all these reactions is that the inner concretion becomes a replica of the marine growth and deposition, with the CaCO₃ of the marine organisms virtually entirely replaced by iron corrosion products."* (North, N.A. 1976, p 257). En effet, ces concrétions ne constituent un moule de la forme d'origine de l'objet qu'autant que le dépôt d'organismes marins se sera produit peu de temps après l'abandon et de manière uniforme. De plus, d'autres objets en fer ou autres matériaux peuvent aussi avoir été associés et avoir disparu en ayant donné leur forme aux concrétions.

N.A.North donne une définition précise des termes de produits de corrosion et de concrétion : *"a distinction should always be made between corrosion product and concretion. Although these differ chemically the distinction is most readily made on a physical basis, that is the corrosion products are formed in the volume originally occupied by the solid iron (void space of wrought iron or graphitized zone of cast iron) whereas the concretion occupies the space external to the original metal surface."* (North, N.A. 1982, p 77). Il précise que les compositions sont différentes et insiste sur l'importance de cette distinction en vue du traitement de conservation : *"In subsequent conservation the concretion is generally removed and discarded whilst all, or part, of the corrosion products are treated and retained."*

Dans un article plus récent, l'importance de la surface d'origine est soulignée : *"The retention of the original surface is the primary aim of the overall conservation treatment."* (Carpenter, J. et MacLeod, I.D. 1993, p 760).

Dans le cas d'objets en fonte provenant de l'épave du Batavia, N.A.North indique que les concrétions sont plus dures que le métal corrodé : *"As the concretion is often considerably harder than the partially, or wholly, corroded iron, this separation can present a problem to both the marine archaeologist and the conservator."* (North, N.A. 1976, p 253). N.A.North ne précise pas formellement si cette différence de dureté correspond aux couches situées de part et d'autre de la surface d'origine, mais le contexte de la phrase le laisse supposer. Ce qu'il confirme plus loin précisant que cette concrétion s'étend jusqu'à la surface d'origine : *"The inner zone (of the concretion, editor's note), which comprises more than 90 % of the concretion is red-brown in colour and extends inward to the original surface of the iron object."* (North, N.A. 1976, p 255).

La surface d'origine est repérable grâce à la conservation in-situ du graphite : *"In partially corroded cast iron, near the original artefact surface, only the graphite remains out of the phases initially present. (...) In cast iron the residual graphite forms a three-dimensional network which holds the corrosion products together and so retains the original shape and surface details."* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 79 et aussi p 109 et 212). Le carbone des autres phases dont la cémentite est transformé en un mélange de composés organiques constituant une sorte d'huile insoluble dans l'eau et odorante.

La concentration en soufre, phosphore, métaux alcalins et alcalino-terreux est moins importante dans la couche graphitisée que dans le métal sain en raison de la diffusion de ces éléments dans les

concrétions. N.A.North et I.D.MacLeod présentent l'analyse des différentes couches de corrosion et de concrétions sans commenter directement ces résultats du point de vue de la surface d'origine (cf. chapitre 8).

Fer forgé

Recouvert de concrétion, le fer forgé se corrode préférentiellement le long des inclusions qui sont orientées selon le sens de forgeage. Il en résulte une forme de corrosion particulière, l'interface métal/produits de corrosion a une apparence fibreuse reflétant la structure métallurgique d'origine. Dans ce cas, la forme d'origine n'est pas conservée au sein des couches de corrosion : *"The corrosion product of wrought iron do not retain the original shape of the original artefact."* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 77), voir aussi (North, N.A. 1987, p 213). Toutefois, ils indiquent que lorsque la corrosion est totale, la forme d'origine est conservée par la surface intérieure de la concrétion : *"However, when all the iron has corroded the original shape can often be recovered from the impression left in the concretion."* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 77), voir aussi (North, N.A. 1987, p 210, 231 pour le moulage de concrétions). Ces deux remarques sont surprenantes ; la surface d'origine n'est pas conservée lorsque le métal est partiellement corrodé et elle serait à nouveau conservée lorsque la corrosion s'est produite jusqu'à son terme et qu'il ne reste plus de métal. En fait, il serait plus juste de dire que la surface n'est pas repérable lorsque la corrosion est partielle (dans l'état actuel de nos connaissances) mais qu'elle est facilement mise en évidence lorsque la corrosion est totale. Il y a ici à notre avis, un point important à souligner : d'anodines confusions dans le langage cachent un problème de méthode qui serait d'assimiler ce que l'on ne voit pas avec ce qui n'existe pas. On retrouve ici une attitude classique vis à vis de la surface d'origine qui est considérée comme inexistante si elle n'apparaît pas à la vue ou au toucher de manière évidente.

Il y a ici un problème technique réel que N.A.North souligne et que nous avons remarqué lors du traitement d'un canon en fer forgé, qui est la faible adhérence des produits de corrosion sur le noyau métallique et conjointement la bonne adhérence de la couche interne de produits de corrosion et des concrétions. Mais la conclusion de N.A.North sur ce point compromet un peu l'intérêt futur des objets : *"In general it is pointless attempting to preserve marine wrought-iron corrosion products."* (North, N.A. 1987, p 213).

Dans un article de 1975, N.A.North et C.Pearson étaient plus précis : *"the corrosion products formed on the outer surfaces of wrought iron are non adherent, flake off readily and although still reflecting the general shape of the original object, all surface markings are missing."* (North, N.A. et Pearson, C. 1975, p 173).

Le cas d'une ancre en fer forgé retrouvée sur l'épave du HMS Syrius et polarisée in-situ durant un an, révèle une certaine conservation de la surface d'origine : *"Inspection of the anchor at the end of the treatment programme showed that large areas of original surface had been retained. It was noted during the deconcreting process that the calcareous matrix was extremely hard and that the underlying metal was not so prone to spalling as is generally found with wrought iron anchors that have been in the sea for several hundred years. The most likely explanation of these features lies in the pretreatment that the anchor received during its year of cathodic protection. It should be noted that most of the original surface has very little mechanical strength and is very prone to disbondment."* (MacLeod, Ian Donald 1989a, p 9). Ce passage montre bien la fragilité des couches de corrosion supportant la surface d'origine alors que les concrétions peuvent être très dures. Des cas favorables comme celui ci attestent de la conservation de la surface d'origine du fer forgé. I.D.MacLeod suppose que la polarisation préalable a conduit à une réduction des hydroxydes en magnétite, a favorisé le départ des chlorures et donc diminué l'acidité de la couche de produits de corrosion. Cette augmentation de pH aurait provoqué une nouvelle précipitation de carbonate de calcium dans les concrétions (qui étaient plus dures qu'habituellement) et dans la couche de produits de corrosion, ce qui aurait entraîné une certaine consolidation.

Il rapporte également que le forgeage final durant la fabrication conduit à une élimination du soufre et à une décarburation du métal de surface. Les faibles teneurs en nickel et en cuivre de l'ancre du HMS Syrius pourraient être une condition favorable de la conservation de la surface d'origine car ces

éléments favorisent la corrosion ("zonal corrosion") qui conduit à une structure fibreuse et donc à la dissociation entre le métal restant et les couches de corrosion (MacLeod, Ian Donald 1989a).

Cuivre et ses alliages

Dans le cas des métaux cuivreux, N.A.North et I.D.MacLeod insistent sur la toxicité des sels de cuivre (particulièrement la cuprite) vis-à-vis des organismes marins, ce qui empêche ou retarde leur dépôt. Les métaux cuivreux sont donc davantage soumis à l'érosion que les métaux ferreux (dans certains cas jusqu'à 1 cm/an !). Mais lorsque les sels de cuivre pénètrent dans la structure d'un matériau organique, ils la préservent de l'attaque d'organismes (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 80).

Dans le manuel de 1987, la présentation de la corrosion du cuivre et de ses alliages ne comportent pas d'indication sur la localisation de la surface d'origine ; mais dans le chapitre sur les traitements, C.Pearson indique que les produits de corrosion "peuvent" préserver la surface d'origine : *"The corrosion products on copper alloys may retain the shape of the object, however, the alloys in particular can deteriorate by mineralization whereby one or more of the phases has dissolved leaving a porous weakened structure, for example dezincification in brasses or destannification in bronzes."* (Pearson, C. 1987, p 111). N.A.North précise plus loin que seul le bronze peut conserver la surface d'origine : *"The corrosion products on all copper alloys, except occasionally bronze, do not retain the original shape of the artefact."* (North, N.A. 1987, p 232). Ensuite, N.A.North rappelle que la stabilisation de la corrosion des objets provenant de sites terrestres cherche à respecter la patine : ceci est possible car les endroits affectés par la corrosion active sont localisés. Mais pour les objets sous marins, la corrosion active est étendue à presque toute la surface de l'objet et la conservation de la patine n'est pas considérée comme essentielle ; il explique ainsi pourquoi l'on a souvent recours au décapage (*stripping*) pour ces objets.

Les commentaires du manuel ne font pas état d'une classification des concrétions en 3 groupes qu'avait publiée I.D.MacLeod 2 ans auparavant. Il indiquait pourtant en conclusion : *"This work has shown that information regarding past site conditions, the composition and form of "copper" objects which have completely corroded away can all be gained from a thorough study of the concretions that are found on copper and its alloys in the marine environment."* (MacLeod, I.D. 1982, p 274). Dans cet article, la conservation et la localisation de la surface d'origine n'est pas indiquée directement mais des commentaires permettent de les envisager.

Ainsi les concrétions de type B (pauvre en cuivre) sont formées initialement par précipitation chimique de carbonate de calcium due à un pH élevé sur toute la surface de l'objet. Le pH alcalin vient de la réduction de l'oxygène alors que la surface est globalement cathodique en raison de la présence d'objets ferreux à proximité. Dans ce cas les détails de surface peuvent être remarquablement conservés.

De même, il suggère que lors de la formation d'une concrétion de type C (riche en cuivre) en milieu anaérobie, la couche initiale de sulfure conserve la marque de la surface d'origine ; la formation ultérieure de sulfure piège le sable et les matériaux calcaires déposés. La corrosion peut se poursuivre jusqu'à son terme et dans ce cas : *"If active corrosion continues for an extended period all the metal will be oxidised and only the "shell" of the artefact will be preserved in the hard concretion."* (MacLeod, I.D. 1982, p 273). Ce cas ressemble à celui du fer forgé mais il renvoie hélas à des travaux non publiés. On constate également qu'il ne présente pas de description macroscopique systématique des trois types de concrétions, ce qui ne permet pas une reconnaissance facile.

Le cas de certains bronzes est exceptionnel : *"With some marine copper-alloy artefacts it is considered aesthetically desirable to preserve the corrosion products, and sometimes the concretions, as well as the remaining metal. In addition heavily corroded bronzes sometimes possess a coherent corrosion product layer composed primarily of SnO₂ which preserves the original shape and surface markings of the artefact. In these cases the conservator must stabilize the object without using chemical stripping of the surface layers."* (North, N.A. 1987, p 236). N.A.North précise que la couche d'oxyde d'étain est très molle mais ne donne pas d'autres indications sur le nettoyage.

Le caractère protecteur de certaines couches de corrosion est mentionné, notamment les sulfures qui sont réputés non protecteurs dans la corrosion industrielle mais qui se retrouvent en couche fine et régulière sur les objets immergés depuis plusieurs siècles.

La corrosion en milieu aérobie conduit à la présence de cuprite rouge-orangé, de paratacamite bleu-vert, de ténorite noire. Des oxydes de fer sont souvent présents et attestent de la proximité d'objets en fer corrodés selon un mécanisme galvanique. Des concrétions peuvent se former par précipitation chimique de carbonate de calcium en raison du pH alcalin de la surface. Cette première couche permet alors aux organismes marins de coloniser progressivement la surface. Le passage de l'oxygène permet à la corrosion de se poursuivre, et les concrétions sont alors parfois colorées en vert par la diffusion de sels de cuivre.

La corrosion en milieu anaérobie conduit à la stratigraphie (*banded structure* selon N.A.North) :

- ◆ Particules de carbonate de calcium (restes d'organismes marins et calcite précipitée), de sable et présence de sulfure de cuivre ;
- ◆ Sulfures de cuivre, chalcocite, avec parfois de la covellite ;
- ◆ Cuprite (primary corrosion product) et parfois ténorite (plus rare) ;
- ◆ Métal.

N.A.North et I.D.MacLeod ne précisent pas si la cuprite (formée en présence d'oxygène) a un rôle d'indice de la surface d'origine. Ils signalent la présence possible de cuivre réduit dans les couches de corrosion et même dans les concrétions lorsque les conditions physico-chimiques du milieu ont changé (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 83).

Il émettent également des hypothèses sur le comportement à la corrosion en grande profondeur (plus de 1500 m). La pression entraîne une augmentation de la solubilité des produits de corrosion et un pH acide ; ceci pourrait empêcher la formation de produits de corrosion et conduire à une corrosion plus importante que dans les eaux peu profondes (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 82). En effet, les objets cuivreux provenant du Titanic étaient parfois profondément corrodés mais sans que d'épaisses couches de corrosion ne soit conservées. Les produits de corrosion se présentaient en film mince ou en amas globulaire (Guyonvarch, A. et al. 1990).

Dans le cas spécifique des laitons, la dézincification provoque l'appauvrissement en zinc de l'alliage mais la forme d'origine est souvent préservée : *"the zinc component of the brass is selectively removed by corrosion and the alloy is transformed to a porous mass of copper which has very little mechanical strength but generally retains the original shape of the artefact. A similar phenomenon is also observed in bronzes where loss of the tin-rich phases occurs, this process being referred to destannification"* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 86). La destannification est un phénomène rare qui survient dans des milieux pauvres en oxygène (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 88).

Le pH de l'eau de mer légèrement alcalin permet aux oxydes et hydroxydes d'étain de rester in-situ et ainsi de conserver la surface d'origine : *"At the pH of seawater tin corrosion products will normally remain in place and will often retain the original shape of the artefact."* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 86). Ceci n'est pas le cas du zinc dont les composés sont beaucoup plus solubles et qui ne sont donc pas conservés dans les couches de corrosion. Mais I.D.MacLeod est moins catégorique dans un article postérieur : *"The most commonly found tin mineral on aerobically corroded bronzes is the oxide cassiterite (SnO₂). The rapid hydrolysis of Sn⁴⁺ ionic species in the marine environment is largely responsible for the retention of the original dimensions of a bronze object. Under certain conditions tin corrosion products are "mobile", since cassiterite has been found on the seaward surface of aerobically formed concretions on bronzes that have at one stage been cathodically protected by direct contact with corroding iron objects. These concretions form a good barrier to oxygen diffusion so that the primary tin corrosion products in the divalent (Sn²⁺) state can diffuse through the calcareous matrix as a weak chloro-complex to the seawater and higher pH cause concomitant oxidation of tin to tin (IV) and its precipitation as cassiterite."* (MacLeod, I.D. 1991b, p 230).

I.D.MacLeod rapporte un exemple de corrosion périodique conduisant à des bandes alternées (MacLeod, I.D. 1990, p 76).

Dans un article sur la stabilisation des alliages cuivreux, I.D.MacLeod indique que la surface d'origine peut être "reformée" sous l'action d'un réducteur chimique le dithionite de sodium : *"We have found that alkaline dithionite treatment can consolidate heavily corroded bronzes and "reform" the original surface, though care should be exercised when cleaning the redeposited layers."* (MacLeod, I.D. 1987a, p 32). Un brossage ultérieur permet de séparer les produits de corrosion situés de part et d'autres de la surface d'origine. Ceci indique qu'une solution de continuité doit exister dans les produits de corrosion au niveau de la surface d'origine qui soit révélée lors d'une réduction.

Plomb

Dans le cas du plomb, le principal produit de corrosion est le sulfate de plomb (anglésite) et le chlorure basique de plomb (laurionite) dans les milieux aérobies et le sulfure de plomb (galène) dans les milieux anaérobies. Ils sont parfois cimentés par un précipité de calcite (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 89). La présence d'organismes marins est rare dans les mers chaudes en raison de la toxicité du plomb. Ces produits de corrosion ont un caractère passivant et les couches de corrosion sont généralement peu épaisses (MacLeod, I.D. 1981, p 297).

Dans la partie sur les traitements, N.A.North indique que les produits de corrosion masquent les détails de surface de l'objet, mais ne discute pas d'une surface d'origine éventuelle et recommande d'éliminer les produits de corrosion : *"The corrosion products on marine lead are generally chemically stable but because they obscure the shape and surface detail of the artefacts they may be removed for display and study purposes."* (North, N.A. 1987, p244). Toutefois, il nuance cette indication en conseillant un examen de l'objet à l'issue d'une première élimination de sédiments : *"After cleaning with HCl a decision has to be made as to whether the remaining corrosion products are to be stripped off or reduced back to metallic lead. This decision is made by considering if the corrosion products contain residual inscriptions or surface details which should be retained or whether the corrosion products obscure details of the artefact."* (North, N.A. 1987, p244). Cette remarque montre qu'en réalité la surface d'origine se trouve quelque part entre le métal et la surface des produits de corrosion. Le niveau de nettoyage atteint selon qu'il se trouve plus ou moins près de la surface d'origine conditionne la poursuite du nettoyage.

Aucune remarque n'est faite sur la surface d'origine dans un article traitant de la corrosion et de la conservation du plomb dans l'eau de mer (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1996).

Étain

Les alliages d'étain appelés *"pewter"* en anglais recouvrent une grande variété de composition avec la présence ou non de plomb, d'antimoine et parfois un peu de cuivre. De ce fait leur corrosion est très variable. Par exemple des objets en alliage d'étain contenant près de 50 % de plomb ont été retrouvés en excellente condition après 300 ans d'immersion en milieu aérobie (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p90). Dans certains cas, la forme d'origine est conservée malgré une profonde corrosion ; une cuillère en alliage d'étain contenant près de 40 % d'antimoine était transformée en une masse de produits de corrosion de couleur grise mais sa forme générale était conservée ainsi que les détails de surface mais la cohésion du métal peut être faible (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 89).

Dans un article sur la corrosion de l'étain et du pewter, I.D.MacLeod indique que certains produits de corrosion de l'étain divalent (hydroromarchite) sont l'indice d'une formation à partir de précipitation d'une phase en gel (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995). I.D.MacLeod montre que dans un milieu marin ou simplement aqueux, l'étain (II) forme des complexes très mobiles qui peuvent diffuser à travers des couches de corrosion, grâce aux défauts comme des fissures notamment (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p120). La Figure 3.1 montre une coupe des couches de surface d'un objet en alliage étain-antimoine (pewter) ; la couche foncée est composée de sulfure de cuivre et de fer et se serait formée dès l'abandon. Les produits de corrosion de l'étain ont diffusé à travers les fissures et se sont déposés au-dessus de cette première couche où se situe la surface d'origine.

I.D.MacLeod indique exactement : *"Tin corrosion products have diffused through the cracks and have been precipitated on top of the original surface."* (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p 120). En précisant "sur la surface d'origine", ici la couche de sulfure, I.D.MacLeod considère donc que la surface d'origine a une épaisseur, sinon il aurait indiqué "au-dessus" (*above*).

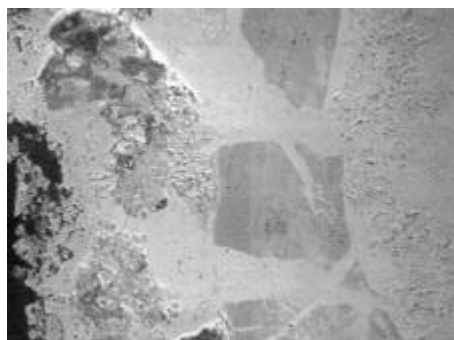


Figure 3.1 Coupe transversale des couches de corrosion d'un objet en alliage étain-antimoine provenant de l'épave du Rapid. A gauche, la surface corrodée en contact avec le milieu marin, à droite le cœur de l'objet, la couche foncée et fragmentée au centre est composée de sulfure de cuivre et de fer et s'est formée dès l'abandon (Image MEB en électrons rétrodiffusés, largeur de l'image 0.2 mm) (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p 120).

Si l'on considère les mécanismes de corrosion expliqués par I.D.MacLeod, la formation des sulfures de cuivre et de fer résulterait de dépôts de produits de corrosion à partir de cuivre et de fer provenant d'objets situés à proximité. Il ne s'agit donc pas d'une transformation du métal de l'objet (ici un alliage étain-antimoine). On pourrait alors plus précisément situer la surface d'origine (lors de l'abandon) à l'interface inférieure (à droite sur la Figure 3.1) de la couche de sulfure (ici très fine puisque d'une épaisseur inférieure à 0.1 mm).

La corrosion localisée par crevasses et les contraintes exercées par les produits de corrosion sur un alliage malléable comme les alliages d'étain (*pewter*) conduit à la formation de pustules (*pustules*). Ces pustules contiennent encore des phases intermétalliques près de la surface (électrochimiquement plus noble que la matrice d'étain). De plus les détails de surface sont parfois encore visibles sur les pustules : *"Surface marks associated with the manufacture of the artefacts are sometimes retained on the surface of the corrosion blisters. Addition of antimony is known to increase the hardness of tin lead synthetic alloys in a linear fashion. This is apparently sufficient in many cases to allow the surface to remain intact while it is undergoing major distortion due to the pitting corrosion reactions underneath the surface."* (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p 121). I.D.MacLeod suggère que la malléabilité du métal permet une déformation de la surface qui conserve tout de même une cohésion suffisante. I.D.MacLeod décrit ici un soulèvement de la surface d'origine.

Argent

L'argent est généralement profondément corrodé en eau de mer malgré la très faible solubilité du sulfure et du chlorure d'argent. La stratigraphie classique de la corrosion est la suivante (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 91) et (MacLeod, I.D. et North, N.A. 1979) :

- ◆ Concrétion (*outer layer or concretion layer*) contenant des restes d'organismes marins (principalement CaCO_3) et des sédiments, des produits de corrosion de l'argent et souvent du cuivre (cuprite, nantokite), éventuellement des oxydes de fer ;
- ◆ Couche interne (*innermost layer or corrosion product layer*) composée de produits de corrosion (chlorure d'argent (cerargyrite), le chlorure-bromure d'argent et le sulfure d'argent (argentite)), ne contient pas d'éléments du milieu marin ;
- ◆ Métal.

N.A.North et I.D.MacLeod précisent la localisation de la surface d'origine : *"The mixture of corrosion products and concretion on silver artefacts is frequently separated into two layers."*

The innermost layer, usually referred to as the corrosion products layer, goes from the surface of the residual metal core out to the original surface of the artefact. This layer does not contain any calcareous matter. The outer layer referred to as the concretion, forms from the original artefact surface out into the surrounding media. The concretion layer typically contains calcareous and seabed material as well as silver and copper corrosion products. The concretion layer is often only weakly bonded to the corrosion product layer and can often be mechanically removed without damage to the corrosion product layer." (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 91). La présence de carbonate de calcium (issu de précipitation chimique à l'origine) est ici un critère ; la composition classique de concrétions sur l'argent est typiquement de 70 à 30 % d'argent, 10 à 7 % de cuivre, 10 à 30 % de calcium et 0.6 à 0.4 % de magnésium plus d'autres matières. Contrairement aux alliages ferreux, il semble que le calcium reste dans la concrétion et n'est pas éliminé au fur et à mesure de la corrosion. Le clivage naturel est un autre fait marquant dont aucune explication n'est donnée. Dans un article précédent sur le traitement de monnaies (MacLeod, I.D. et North, N.A. 1979), ils indiquaient que les marques de surface étaient présents dans les produits de corrosion mais non sur le noyau métallique : *"In general we found that these markings were preserved in the corrosion layer but not in the remaining metal."* Cette couche est également moins dure que les concrétions.

Sur la localisation de la surface d'origine, N.A.North est plus prudent dans la partie sur les traitements : *"The outer surface of the corrosion product layer frequently corresponds to the original artefact surface and many artefacts details, such as inscriptions, are often preserved in this layer."* (North, N.A. 1987, p 238).

N.A.North et I.D.MacLeod discutent des mécanismes de corrosion en milieu aérobie et anaérobie. Même en cas de disparition du métal, la couche de chlorure d'argent conserve la surface d'origine : *"Depending on variations in local site conditions the artefact may or may not have any residual metal, yet the mass of silver chloride comprising the corrosion product layer will often retain all the original surface details of the artefact."* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 92).

Des structures en bandes (*banded structures*) de couches alternées de chlorure et de sulfure d'argent résulteraient de changements dans les conditions physico-chimiques, phénomène illustré par l'exemple des monnaies en argent du Rapid (1811) (Figure 3.2). Dans le manuel, les auteurs ne font alors aucun commentaire sur la position de la surface d'origine au sein de telles structures, mais dans un autre article, I.D.MacLeod indique : *"These were bands of silver chloride immediately adjacent to the coin surface followed by silver sulphide and then alternate bands of chloride and sulphide"*. (MacLeod, Ian D. 1989, p 10). La signification de *"coin surface"* est importante dans ce contexte mais hélas, on ne peut conclure. Néanmoins, dans un autre article sur les produits de corrosion des métaux non ferreux (MacLeod, I.D. 1991b, p 224), I.D.MacLeod indique qu'une zone de corrosion intergranulaire pauvre en cuivre résiduel est généralement située sous la surface d'origine : *"Polished sections of aerobically corroded silver coins normally shows a region of intergranular corrosion beneath the original surface which is characterized by very low residual copper concentrations. (...) As silver artifacts are corroded the copper-rich phase is often preferentially oxidized to form AgCl, CuCl as well as soluble CuCl₂⁻ complexes."* On pourrait donc proposer que la surface d'origine soit localisée vers 0.9 mm dans la stratigraphie présentée Figure 3.2. La surface d'origine serait donc localisée grâce à la présence de cuivre dans une couche de chlorure d'argent.

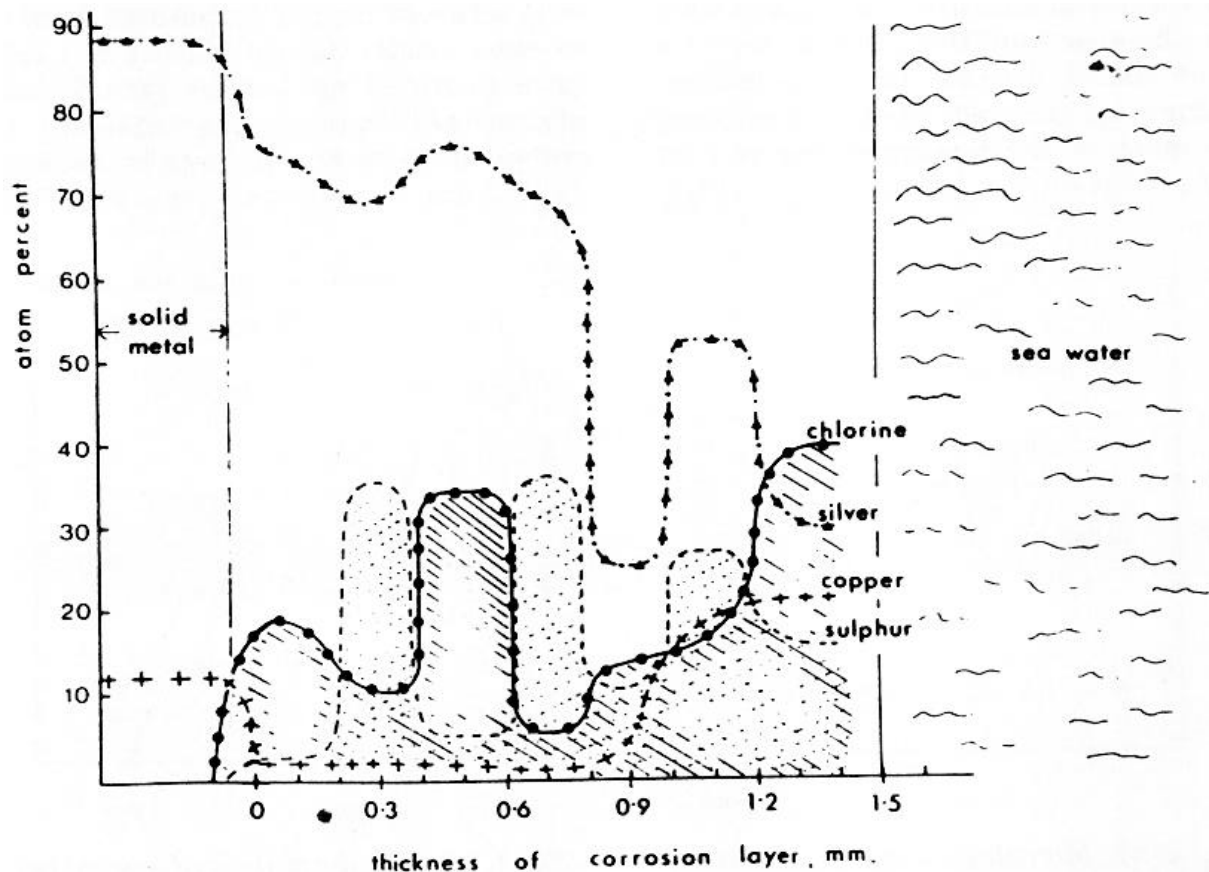


Figure 3.2 Variations de concentration de l'argent, du cuivre, du chlore et du soufre dans les couches de corrosion de monnaies provenant de l'épave du Rapid (1811) (MacLeod, Ian D. 1989, p 10).

Les alliages cuivre-argent se corrodent selon un mécanisme galvanique qui conduit à une corrosion intergranulaire. Suite à des modifications du milieu, des précipités d'argent ou de cuivre peuvent se produire dans les couches de corrosion et même dans les concrétions ; les précipités d'argent apparaissent brillant et présentent de multiples facettes (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, voir planche 11 p95). Les agrégats cristallins issus de la précipitation peuvent atteindre 200µm parmi le chlorure d'argent et 12.5 µm parmi le sulfure d'argent (MacLeod, Ian D. 1989, p 10).

Dans l'introduction sur les traitements du manuel qui suit la présentation détaillée de la corrosion, N.A.North indique que la conservation des produits de corrosion est très importante car elle conserve la trace de la forme d'origine : *"With metals such as bronze, cast iron and silver this corrosion layer may retain the shape of the original object very well, and often surface markings, originally in the metal itself, are preserved only in this corrosion layer. When objects of this nature are found the conservator must stabilize not only the remaining metal core, which is a relatively simple operation, but also the corrosion products."* (North, N.A. 1987, p 208). N.A.North intègre la recherche et la conservation des produits de corrosion dans la problématique globale du traitement.

Dans le manuel de 1987, les cas de localisation de la surface d'origine mentionnés sont peu nombreux et étaient déjà connus avant sa publication. Le mérite considérable de cet ouvrage est de proposer des mécanismes de corrosion dont l'étude s'est révélée déjà riche d'enseignement pour la stabilisation de la corrosion mais qui serve également de base à une réflexion sur la surface d'origine.

Si N.A.North puis I.D.MacLeod ont étudié méthodiquement les mécanismes de corrosion des métaux trouvés en milieu marin, ils n'en tirent pas toujours des informations sur la localisation de la surface d'origine montrant que ce sujet n'est pas le principal objectif de leurs travaux malgré l'importance qu'ils lui accordent. Ces auteurs ont beaucoup publié, essentiellement sur la stabilisation de la corrosion.

3.1.b J.M.Cronyn (1980-1990)

Janet Margaret Cronyn, conservateur-restaurateur, a enseigné longtemps à l'Université de Durham (Royaume-Uni) et a publié un manuel de conservation-restauration en archéologie en 1990. Bibliographie consultée : (Cronyn, J.M. 1990), (Cronyn, J. 1980).

Dans l'introduction générale, J.M.Cronyn présente une vue historique du nettoyage, débutant par le décapage "*stripping*" et évoluant vers ce qu'elle qualifie désormais de "*investigative cleaning*" ; "*In early days, cleaning tended to be aimed at removing all altered or adhering material from an artefact, leaving only that remaining in its "original" condition to make it appear as it might have done in antiquity, and as such the methods were rather harsh whether they were chemical or mechanical. Thus decayed glass surfaces were polished off to expose glass underneath and iron corrosion dissolved away to reveal metal below. However, when the microscope/radiographs are used, it can be seen that such treatments not only take no account of the original shape and surface details and adhering materials of the artefact but also may alter the original nature of the remaining material. More delicate techniques have been developed to retain this hitherto lost information and in so doing have tapped a whole further pool of data. Investigative cleaning offers perhaps the best opportunity for the collection of this information and may be the only occasion when many artefacts are in fact examined in such detail.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 8).

Traduction : "*Le nettoyage avait autrefois comme objectif d'éliminer tout le matériau altéré ou les dépôts adhérents sur un objet, laissant seulement ce qui restait de matériau dans son état original pour le présenter tel qu'il avait pu être dans l'antiquité. Ainsi les surfaces altérées du verre étaient éliminées par polissage pour mettre à jour le verre sous-jacent et les produits de corrosion du fer étaient dissous pour mettre à nu le métal. Toutefois lorsque le microscope et les radiographies furent utilisés, on pu voir que ces traitements non seulement ne prenait pas en compte la forme d'origine, les détails de surface ou les dépôts, mais aussi pouvaient altérer le matériau d'origine subsistant. Des techniques plus fines ont été développées pour conserver ces informations autrefois perdues et ce faisant ont livré de nouvelles données. Ce nettoyage offre peut-être la meilleure chance de collecter ces informations et constitue probablement la seule occasion d'examiner dans le détail les objets.*" (traduit par nous).

D'après J.M.Cronyn, les techniques mises en œuvre, chimiques ou mécaniques ne sont donc pas à l'origine des pertes d'informations ; c'est bien le but du nettoyage qui diffère. Nous avons déjà vu dans certains articles antérieurs à 1950 la volonté clairement exprimée de dégager ce qu'il reste du matériau d'origine. Mais J.M.Cronyn attribue la prise de conscience de la perte d'informations par ce type de nettoyage au développement de l'utilisation du microscope, ou plutôt ici de la loupe binoculaire, et de la radiographie X : "*The development of the investigative aspect of conservation has come about in part from the use of equipment such as the microscope and radiographic facilities*" (Cronyn, J.M. 1990, p8). Nous avons déjà vu dans l'ouvrage de G.A.Rosenberg qui a observé de très près la corrosion, des mentions explicites de la surface d'origine, même si ce sujet n'est pas encore très développé ; le livre de G.A.Rosenberg, paru en français, ne semble pas avoir été traduit en anglais ; il est possible qu'il n'ait pas connu une grande diffusion dans les pays anglophones.

J.M.Cronyn insiste donc dès l'introduction sur l'importance qu'il y a de concevoir la conservation comme une étude, une enquête sur les objets. L'un des buts de cette enquête est de connaître leur forme et les détails de leur surface. En cela, l'intervention de nettoyage est fondamentale et explique la place centrale qu'occupe la conservation de la forme d'origine.

J.M.Cronyn parle de la conservation de la forme d'origine comme d'un phénomène général possible sur de nombreux matériaux : « *Very often the surviving altered material retains the original shape of the artefact, a process known as pseudomorphic replacement ; otherwise it simply becomes a shapeless mass.* » (Cronyn, J.M. 1990, p17). Même si cela n'est pas précisé ici, la référence au mécanisme de fossilisation est clairement indiquée dans les entrées de l'index.

L'index du manuel comprend plusieurs entrées liées à la conservation de la forme d'origine :

- ◆ "Original surface", les renvois sont spécialisés selon les différents matériaux dont le cuivre, l'or, les ferreux, le plomb, les métaux en général, l'argent et le verre ;
- ◆ "Pseudomorphic replacement" (équivalent à "fossilization") "*part or all of an artefact may be preserved not as the original material but as a pseudomorphic replacement which is stable in the deposit. Thus iron in neutral/alkaline aerated conditions may be replaced by iron oxides.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 28) ;
- ◆ "Investigative cleaning" ;
- ◆ "Concretion", terme réservé au métal, pour les autres matériaux le terme choisi est « *encrustation* ». La définition de la surface d'origine du verre entraîne la distinction entre les sédiments et les concrétions. J.M.Cronyn distingue également « *soil* », « *encrustations* » et « *decay products* » (Cronyn, J.M. 1990, p 63).;
- ◆ "Relic structure".

La recherche de la forme d'origine, comme micro-fouille de l'objet, s'intègre dans la démarche archéologique et la prolonge. C'est le sens de l'emploi de l'adjectif « *investigative* » dont elle fait un large usage : « *investigative cleaning is «micro-archaeology » - the removal of material only after careful recording, to reveal structures below* » (Cronyn, J.M. 1990, p 63). Le désir de présenter la conservation comme une activité désormais d'ordre scientifique et non plus artisanal explique également le choix de ce vocabulaire ; on parle en effet de « *scientific investigations* ».

Les objets dont la forme peut être retrouvée malgré une profonde transformation de la matière sont appelés "*pseudomorphs*" ; c'est le cas de la plupart des métaux selon les conditions d'enfouissements : "*In many other deposits where corrosion products neither dissolve nor protect particular metals from attack, buried metal artefacts are only retrieved on excavation as pseudomorphs. That is, the original shapes of the artefacts are retained but they are now composed of different materials, in this case corrosion products such as oxides and carbonates : little or no metal remains.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 172).

Les pseudomorphes sont dans un état intermédiaire entre la conservation du matériau d'origine et la présence informe du matériau transformé, comme des taches d'oxydes dans le sol. Le même phénomène, appelé alors "*pseudomorphic replacement of organic materials*", se produit avec les matériaux organiques conservés par les produits de corrosion qui sont désignés par "*replaced organic materials*".

La définition de surface d'origine découle de la notion de pseudomorphe : "*The phrase "original surface" in relation to these pseudomorphs is used to designate the level and topography of the surfaces of the artefacts before they decayed.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 172 souligné par nous).

J.M.Cronyn décrit ensuite les cas généraux de conservation de la surface d'origine :

1. la surface d'origine est facilement visible ("*an original surface may be readily be seen*") dans deux cas :
 - conservée par un produit de corrosion dense et compact ("*being maintained by a dense, compact, corrosion product*") ;
 - ou conservée par l'élément le plus noble d'un alliage ("*being maintained by the noble part of an alloy, the base part having dissolved out*") ;
2. la surface d'origine n'est pas directement visible, cachée par d'épais produits de corrosion ("*being obscured by bulky corrosion products*"), mais le niveau et la topographie de la surface d'origine est normalement conservée par le pseudomorphe ("*normally the level and topography of the original surface of an artefact is retained within its pseudomorph*") (Cronyn, J.M. 1990, p 172).

J.M.Cronyn introduit également la notion de fiabilité de la surface d'origine qui est variable selon les métaux : "*The reliability of this "original surface" is less certain for some metals than others but it is a concept of utmost importance in the investigative cleaning of artefacts.*".

La définition de la surface d'origine proposée par J.M.Cronyn implique que la surface d'origine doit présenter à la fois le niveau et la topographie de la surface de l'objet lors de l'abandon si l'on comprend le verbe "*decay*" dans le sens d'une altération anormale par rapport aux phénomènes d'usure et d'oxydation associés à l'utilisation. Ceci exclurait a priori de qualifier une surface présentant une topographie similaire mais déplacée par rapport au niveau de la surface lors de l'abandon. En réalité, cette définition n'est pas toujours appliquée dans ce sens.

Lorsque la surface d'origine correspond à une surface métallique, le terme "*original surface*" est remplacé par "*original metallic surface*". Une précaution devrait être apportée à cette définition ; la formulation peut laisser entendre qu'il s'agit d'une surface identique à celle de l'objet lors de son abandon. En réalité, il peut y avoir de nombreux changements dans la composition du métal dans le cas d'une corrosion sélective d'un alliage (exemple des alliages cuivre-argent).

Pour chaque métal, J.M.Cronyn classe les faciès de corrosion selon l'apparence des objets mais sans établir de liens toujours très précis avec les stratigraphies. Nous avons rassemblé ces informations dans les différents tableaux.

Fer. Dans la description des différents aspects que peut prendre le fer corrodé, J.M.Cronyn donne indirectement quelques indications sur la localisation de la surface d'origine. Ainsi une couche rouge d'hématite pourrait indiquer une oxydation à une température supérieure à 200°C (voir Tableau 3.1 Fe/c). Cette couche souvent très protectrice peut aussi être retrouvée dans la croûte de corrosion lorsque la protection a été inefficace par rupture de cette couche : "*such a bright-red layer may be found within a corrosion crust when the protection of the haematite has been broken down.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 180). Puisqu'elle est formée lors de l'abandon de l'objet ou peu avant et qu'elle est fine, elle peut indiquer l'emplacement de la surface d'origine.

En milieu marin, J.M.Cronyn indique que la nature des produits de corrosion diffère selon leur présence dans les concrétions développées autour de l'objet (*outer layers*) ou à l'intérieur (*inside*) (voir Tableau 3.1 Fe/f). La corrosion peut conduire à la formation d'une cavité qui conserve la forme d'origine : "*in such cases, the cavities formed invariably accurately represent the size and shape of the original objects and casts using the concretions as moulds can be made.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 185).

La **fonte de fer** peut conserver sa forme dans ce cas grâce à la zone graphitisée (Figure 3.4) : "*the iron oxides and carbonates formed are held in situ between the graphite flakes, and so the shape of the artefact, albeit in a mineralized state, is preserved.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 181 et 185). Qu'il s'agisse de fonte ou de fer forgé, J.M.Cronyn indique que les concrétions marines se fracturent souvent selon le plan de la surface d'origine (Cronyn, J.M. 1990, p 193).

Pour les objets provenant de milieux terrestres aérés (voir Tableau 3.1 Fe/b), sous la couche externe brun-rouille d'oxydes se situe la couche noire de magnétite. Dans les cas de corrosion totale, le métal est remplacé par une masse noire et dense de magnétite. Malgré l'avis contraire d'autorités en matière de conservation (R.M.Organ est cité), J.M.Cronyn avance prudemment que la surface d'origine peut correspondre à une zone de produits de corrosion plus dense qui n'inclut pas de grains de sable comme les couches externes : "*There is considerable argument as to whether the original surface level and topography exists within these corrosion masses. Some authorities feel that it is not possible to locate them for there is no apparent physico-chemical mechanism by which they could be retained within a crust. However, it will be shown that an original surface can in practice often be detected by careful investigative cleaning; the original surface can be seen as a denser zone of corrosion which, unlike the overlying bulk, does not incorporate grains of sand, etc.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 184).

Ref*	Désignation <i>Designation</i>	Aspect - Appearance	Stratigraphie ou produits de corrosion - <i>stratigraphy or corrosion products</i>	Provenance <i>Provenance</i>
Fe/a	Patine ou fin dépôt brun rouge <i>Patina or thin red/brown crust</i>	Patine d'oxydes de couleur bleue, noire ou brune <i>Blue, black or brown oxide patina</i>		Patine par chauffage ou air sec <i>Heating for patination or dry air</i>
Fe/b	Amas brun rouge volumineux <i>Bulky red/brown mass</i>	Masse informe d'oxydes et d'hydroxydes brun, rouge ou jaune, présence de sable <i>Shapeless mass of red, brown or yellow oxides and hydroxides with sans included</i>	<ul style="list-style-type: none"> Goethite, lepidocrocite, limonite, siderite, jarosite, calcite Magnetite 	Milieus humides aérés <i>Damp aerated sites</i>
Fe/c	Couche compact rouge brique <i>Brick-red compact layer</i>	Couche rouge fine parfois recouverte de dépôts d'autres produits de corrosion <i>Thin red layer sometimes recovered by a brown crust</i>	<ul style="list-style-type: none"> Hematite 	Chauffage au- dessus de 200°C <i>Heating above 200°C</i>
Fe/d	Couleur noire <i>Black coloration</i>	Couche dure et brillante, métal peu corrodé ou larges cratères <i>Hard and shiny layer with much of the metal or large depressions</i>	<ul style="list-style-type: none"> Sulfure de fer (II) iron sulphide (II) Métal, metal 	Milieus humides anaérobies (y compris milieux marins) <i>Wet oxygen-free deposits (marine sites included)</i>
Fe/e	Couleur bleu clair ou bleu noir <i>Bright blue to blue black coloration</i>	Couche continue ou zones localisées <i>Complete covering or small patches</i>	<ul style="list-style-type: none"> Vivianite 	Milieus organiques humides ou riches en phosphate <i>Wet organic layers or phosphate-rich deposits</i>
Fe/f	Amas informe de concrétions ferreuses <i>Amorphous masses of ferrous concretions</i>	Dépôt fin blanchâtre ou brun contenant des organismes marins <i>Thin, white or pale brown crust, containing marine organisms</i>	<ul style="list-style-type: none"> calcite, siderite, silice, sulfure Lepidocrocite, magnetite, pyrrhite 	Milieus marins <i>Marines sites</i>
Fe/g	Couleur verte <i>Green coloration</i>	Rouille verte, mélange d'oxydes hydratés du fer II et III <i>Green rust, mixture of iron II and III hydrated oxides</i>		Milieus terrestres ou marins <i>Land and marine sites</i>

Tableau 3.1 Aspects des objets en fer corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 179 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.

J.M.Cronyn indique ici deux indices :

- ◆ la densité des produits de corrosion ;
- ◆ l'absence de grains de sable, etc.

La manière prudente employée ici montre qu'à l'époque de la rédaction de cet ouvrage, la possibilité de retrouver la surface d'origine des objets en fer n'était pas universellement reconnue. Se trouvent également opposées sur ce sujet, l'observation d'un phénomène de corrosion lors de la pratique de la conservation-restauration et la théorie de la corrosion qui réfute ou qui n'explique pas (encore) ce phénomène. Dans ce cas, il s'agissait bien d'un refus comme nous l'avons déjà vu avec la remarque de C.S.Smith (Smith, C.S. 1976), reprise par R.M.Organ sur l'impossibilité d'une conservation de la surface d'origine sur les objets en fer. La non remise en cause d'une interprétation théorique de la corrosion a été ici un frein puissant dans la prise en compte de ce phénomène.

En réponse à une question sur la localisation de la surface d'origine lors du colloque "*Conservation of iron*" de 1982, J.M.Cronyn insiste sur la présence de grains de sable dans la localisation de la surface d'origine : "*The inclusion of sand grains within the corrosion products is one marker that you are still in the corrosion in the surrounding soil rather than at the position of the original surface. If you are working down with an air abrasive machine using a magnifying system, as soon as you stop getting the inclusion of sand grains, quartz particles or whatever you know you are close to the original surface, but you must use magnification.*" (Clarke, R.W. et Blackshaw, S.M. 1982, p 21).

La radiographie peut indiquer également la surface d'origine grâce aux densités différentes des couches de corrosion : "*where the original surface is retained beneath obscuring crusts, the plan of the object is recorded as the x-rays distinguish between compact and dense corrosion.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 190).

J.M.Cronyn semble opposer ici compact et dense ; en l'absence d'autre précision, il est difficile d'interpréter ces propos mais sur la photographie d'une boucle illustrant le chapitre, une image plus dense (plus claire sur la radiographie) indique les contours originaux de l'objet. On remarquera ici que le terme de "dense" est employé par les spécialistes de la radiographie industrielle pour désigner les zones foncées de l'image, contrairement à l'usage courant en conservation-restauration ; la densité d'une radiographie est dans ce cas souvent mesurée à l'aide d'un appareil spécial.

Une zone de corrosion "dense" est toujours difficile à interpréter car il peut s'agir soit de la densité, propriété physique d'un corps relative à son rapport poids/volume, soit de la compacité, autre propriété physique relative à la porosité c'est à dire à son rapport volume de la matière/volume des pores. Ces deux propriétés sont différentes et ne sont pas comparables. Il nous semble que J.M.Cronyn fait allusion à la compacité des couches de corrosion et non à leur densité mais le choix entre ces deux termes demeure difficile.

(a) Cross-sections of a wrought iron blade.

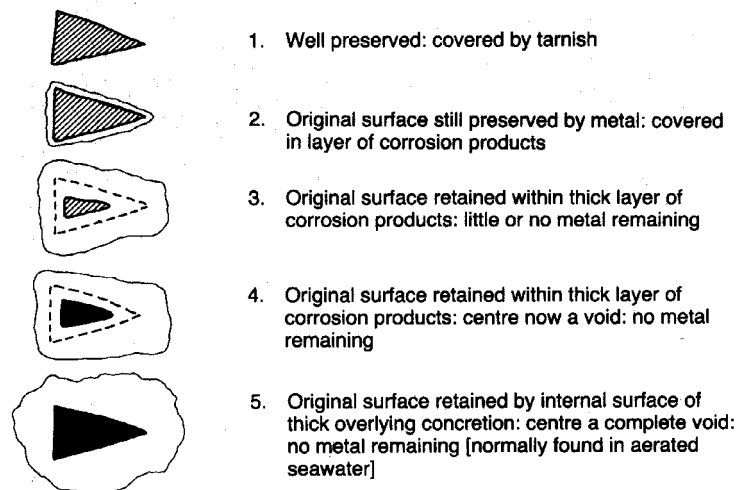


Figure 3.3 Coupes transversales du fer forgé corrodé (Cronyn, J.M. 1990, p 182)

J.M.Cronyn précise que certains traitements de surface comme l'étamage, le cuivrage ainsi que les matériaux organiques minéralisés (*replaced organic materials*) peuvent ne pas être visibles à la radiographie mais cet examen reste indispensable. La radiographie permet également d'observer les déformations de la surface d'origine ; J.M.Cronyn fait ici allusion à des soulèvements localisés.

J.M.Cronyn classe les états de conservation du fer forgé en 5 catégories selon la position de la surface d'origine dans la stratigraphie de la corrosion (Figure 3.3). Elle ne cherche pas à associer les différents cas présentés (Tableau 3.1) avec les stratigraphies, signe qu'elle considère celles-ci comme pouvant être déclinées dans les différents cas. Sans qu'elle explicite sa méthode, l'on retrouve ici l'aspect et la stratigraphie traités séparément comme deux paramètres principaux de l'observation de la corrosion.

(b) Cross-sections of a cast iron cannon ball

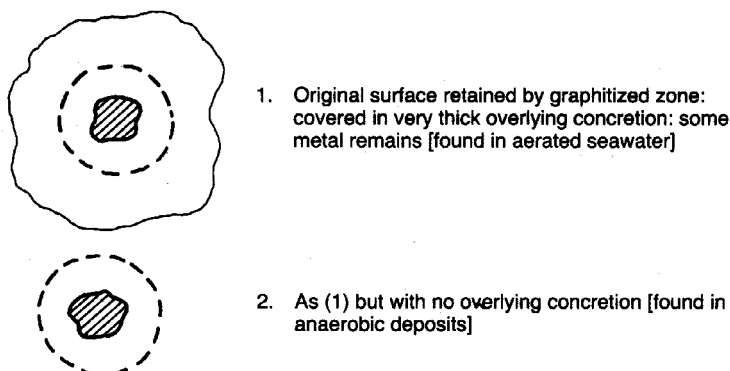


Figure 3.4 Coupe transversale de la fonte corrodée (Cronyn, J.M. 1990, p 182).

Dans le cas des objets en **plomb**, J.M.Cronyn rapporte 5 cas principaux de corrosion (Tableau 3.2). D'après J.M.Cronyn, la surface d'origine correspond souvent à la surface externe : *"Topographical details of the original surface are often maintained by the outer surface of a corrosion film or crust."* (Cronyn, J.M. 1990, p204). Mais dans les cas où la couche de corrosion est déformée, les seuls détails de surface subsistant peuvent éventuellement se retrouver sur le noyau métallique ; encore sont-ils émoussés par la corrosion et lacunaires en raison de la corrosion localisée (Figure 3.5).

J.M.Cronyn ne pense pas possible de retrouver une surface d'origine au sein des couches de corrosion : *"It would seem that, unlike iron, there is no level of "original" surface to be found within a distorted lead corrosion crust."* (Cronyn, J.M. 1990, p204). Elle déconseille fortement le

nettoyage mécanique pour les raisons de faible dureté du métal et elle ajoute : *"there is no 'original' surface to locate within the crust mechanically."* (Cronyn, J.M. 1990, p 207).

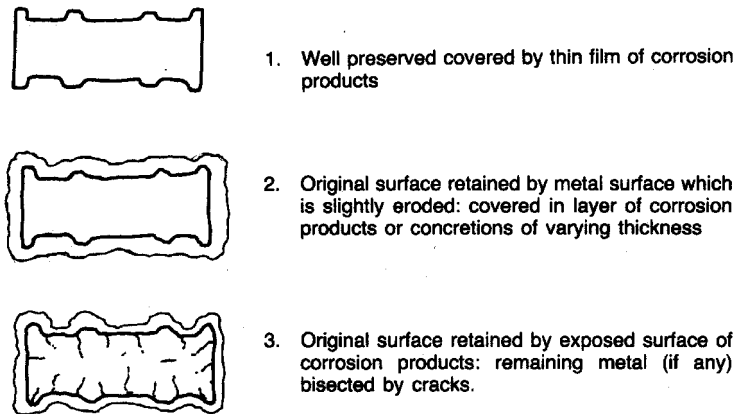


Figure 3.5 Coupes transversales d'un jeton en plomb montrant les différents états de conservation du plomb (Cronyn, J.M. 1990, p 205).

Ref*	Désignation <i>Designation</i>	Aspect - Appearance	Stratigraphie ou produits de corrosion - <i>stratigraphy or corrosion products</i>	Provenance <i>Provenance</i>
Pb/a	Surface brune terne ou lustrée <i>Dulled or shiny brown surface</i>	Fine couche protectrice <i>Thin protective layer</i>	Oxyde de plomb (avec parfois sulfure de plomb) <i>Lead oxide (with sometimes lead sulphide)</i>	Atmosphère <i>Atmospheric</i>
Pb/b	Couche fine blanchâtre <i>Thin white/discoloured layer</i>	Cristaux compacts et adhérents formant une couche continue <i>Compact adhering crystals</i>	Cerussite, hydrocerussite, (anglesite, leadhillite, phosgenite pour les milieux marins)	Milieux terrestres humides, aérés, calcaires et milieux marins <i>Wet aerated calcareous soils and marines sites</i>
Pb/c	Couche blanchâtre <i>White/discoloured layer</i>	Cristaux compacts et adhérents formant une couche épaisse continue, parfois fissurée teintée par les oxydes ou les sulfures <i>Compact bulky adhering crystals, sometimes fissured, tinged by oxides or sulphides</i>	Cerussite, hydrocerussite, Litharge, massicot, plattnerite Sulfures de plomb	Sols alcalins <i>Alkaline soils</i>
Pb/d	Plomb noir ou jaune or terne <i>Black or dull gold lead</i>	Couche adhérente et protectrice ou boue noire sans métal subsistant <i>Adhering protective coat or sludge with no lead remaining</i>	Galène (coloration en jaune par dépôts de sulfures de cuivre ou de fer)	Milieux anaérobies humides terrestres ou marins <i>Anaerobic terrestrial or marine environments</i>
Pb/e	Concrétions superficielles <i>Overlying encrustations</i>		Calcite, aragonite	

Tableau 3.2 Aspects des objets en plomb corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 202 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.

Dans le cas des objets en **étain**, J.M.Cronyn propose 5 aspects de corrosion dont les 4 premiers représentent les différentes étapes du même mécanisme de corrosion (Tableau 3.3).

Lorsque la surface est recouverte d'un fin film d'oxyde, la surface externe peut être considérée comme la surface d'origine (voir Tableau 3.3, Sn/a). Mais si la corrosion est plus importante (voir Tableau 3.3, Sn/b à Sn/d), J.M.Cronyn indique que ni le métal subsistant, ni les couches de corrosion ne conservent la surface d'origine : "If the film's crust and corrosion is extreme, neither any remaining metal core nor any corrosion layer within the crust retains details of the original surface ; the outside

surface of the corrosion products must be used as a guide to the original. Fortunately, the volume expansion of the corrosion crust is not normally excessive." (Cronyn, J.M. 1990, p 212).

Mais J.M.Cronyn indique tout de même que la surface externe peut être considérée comme un guide indiquant une forme générale.

Ref*	Désignation <i>Designation</i>	Aspect - Appearance	Stratigraphie ou produits de corrosion - <i>stratigraphy or corrosion products</i>	Provenance <i>Provenance</i>
Sn/a	Étain brillant ou patiné <i>Bright tin or patinated pewter</i>	Film protecteur ou patine grise <i>Thin film or fine grey patina</i>	Cassiterite	
Sn/b	Pustules, cratères ou taches noirs <i>Black spots, pits or warts</i>	Corrosion localisée conduisant à une surface rugueuse, des cratères puis des pustules <i>Localised corrosion roughening the surface, forming pits and hard warts</i>	Cassiterite	Milieu humide, présence de chlorures et sulfates <i>Damp environment containing chlorides and sulphates</i>
Sn/c	Couche grise, blanche et brune <i>Grey/white/brown crust</i>	Couche irrégulière, parfois colorée par d'autres métaux comme le cuivre ou le plomb <i>Coarse layer, sometimes discoloured by other metals present, copper or lead</i>	Cassiterite, romarchite, hydroromarchite	Idem
Sn/d	Poudre grise, blanche et brune <i>Grey/white/brown powder or paste</i>	Amas fragile pulvérulent <i>Powder which is likely to crumble away</i>	Cassiterite, romarchite,	Idem, milieux marins
Sn/e	Cratères isolés pulvérulents de couleur grise <i>Isolated pits containing grey powder</i>	Peste de l'étain : transformation de l'étain blanc en étain gris <i>Tin pest : the white tin turns into grey tin</i>	Étain gris	Température basse (inférieure à 13°C)

Tableau 3.3 Aspects des objets en alliage d'étain corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 211 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.

Dans le cas des objets en **alliage cuivreux**, J.M.Cronyn retient 6 groupes relatifs à l'aspect de la corrosion (Tableau 3.4). Ces 6 groupes dépendent principalement des 4 milieux corrosifs : atmosphère, milieu marin, milieu humide pauvre en oxygène et milieu terrestre. Les deux derniers donnent chacun deux groupes selon l'importance de la corrosion ou le mécanisme de la corrosion.

Dans le cas des patines (Cu/d), la surface visible correspond à la surface d'origine (Figure 3.6) : *"In patinated artefacts, the visible surface, except where distorted by warts, will fairly accurately*

represent the original surface." (Cronyn, J.M. 1990, p 220). Mais celles-ci peuvent être interrompues par des excroissances (warts) et dans ce cas la surface d'origine n'est pas conservée : *"Usually this lead to a loss in original surface within the wart."* (Cronyn, J.M. 1990, p 218).

Dans le cas des bronzes à haute teneur en étain, la surface s'enrichit en oxyde d'étain et ainsi la surface d'origine apparaît étamée : *"On high-tin bronzes, the corrosion crusts are often rich in tin oxide stained green to a lesser or greater extent by copper salts. In some cases, as previously described, the original surface actually appears tinned."* (Cronyn, J.M. 1990, p 218).

Ref*	Désignation <i>Designation</i>	Aspect - Appearance	Stratigraphie ou produits de corrosion - <i>stratigraphy or corrosion products</i>	Provenance <i>Provenance</i>
Cu/a	Ternissement <i>Darkening and tarnishing</i>	Film protecteur ternissant la surface rouge-brun <i>Thin red-brown protective tarnish</i>	Cuprite, tenorite ?, sulfures	Atmosphère <i>Atmospheric</i>
Cu/b	Métal brillant <i>Bright metal</i>	Métal pratiquement pas corrodé, parfois quelques cratères ou dépôt rouge de cuivre <i>Virtually uncorroded metal, some pits, redeposited copper</i>		Milieux humides pauvres en oxygène <i>Wet sites with low oxygen content</i>
Cu/c	Noircissement <i>Blackening</i>	Couche régulière ou irrégulière noire ou bleu foncé <i>Black or blue-black solid protective layer or bubbly crusts</i>	Covellite, chalcocite	Milieux humides pauvres en oxygène <i>Wet sites with low oxygen content</i>
Cu/d	Patines <i>Patinas</i>	Couche uniforme de couleur variable parfois interrompue par des cratères de corrosion ou des excroissances <i>Smooth layer of different colours, sometimes disrupted by hard warts of corrosion products</i>	Malachite, azurite, cassiterite (bronze),	Sols <i>Soils</i>
Cu/e	Couches vertes ou bleues <i>Green/blue crusts</i>	Couches irrégulières <i>Rough uneven encrustations</i>	Malachite, azurite, atacamite, paratacamite	Idem
Cu/f	Objets sous- marins recouverts de concrétions <i>Marine artefacts with encrustations</i>	Concrétions englobant des organismes marins <i>Encrustations with marine organisms included</i>	Calcite, paratacamite, cassitérite	Milieux marins <i>Marines sites</i>

Tableau 3.4 Aspects des objets en alliage cuivreux corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 214 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.

Pour le type Cu/e, la surface d'origine ne correspond pas à la surface visible : "But in encrusted artefacts, it (the original surface) will be more or less contorted by uneven corrosion and warts." (Cronyn, J.M. 1990, p220). Dans ce cas, la surface d'origine est maintenue au sein de la couche de cuprite par une discontinuité qui peut être observée durant le nettoyage (Figure 3.6) : "During investigative cleaning of this second type, it is often found that the original surface is maintained within the cuprite layer, that is by a discontinuity between the internally deposited and the extruded mineral." (Cronyn, J.M. 1990, p220). Pour expliquer ce phénomène, J.M.Cronyn évoque la formation de cuprite primaire et de cuprite secondaire qui se dépose au-dessus de la surface de l'objet : "As copper dissolves along the grain boundaries it forms compact primary cuprite

which fills these corroded areas. As corrosion continues, the dissolved copper is forced to migrate out past the surface of the object to deposit over it as secondary cuprite. The outer zone of this cuprite is subject to reaction with other chemicals in the environment, and so a layer of basic carbonates and possibly basic chlorides forms." (Cronyn, J.M. 1990, p217). J.M.Cronyn indique que la cuprite primaire est plus compacte que la cuprite secondaire ; leur interface marquant la surface d'origine. Dans la Figure 3.7, J.M.Cronyn emploie également le terme de "extruded cuprite" : "extruded" rend compte de la formation à distance à partir d'une précipitation, ce mot ayant en anglais également un sens plus général plus étendu que le sens technique d'extrudé en français.

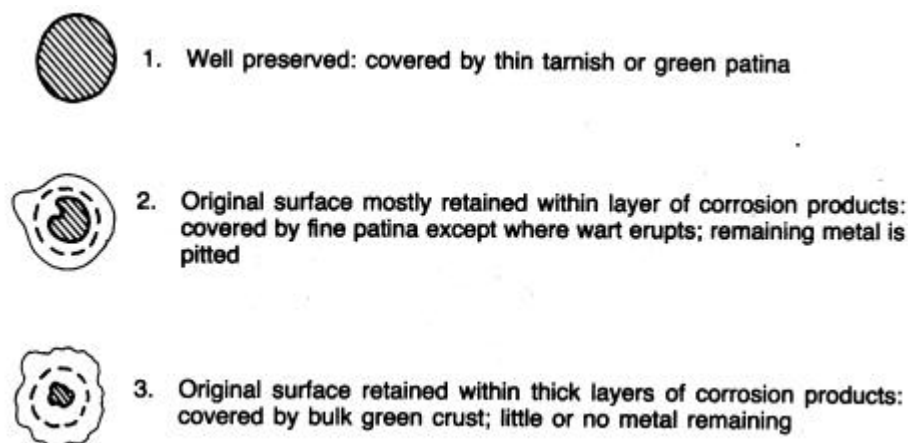


Figure 3.6 Coupes transversales d'alliages cuivreux (Cronyn, J.M. 1990, p 220).

Ce phénomène n'est pas observé dans le cas des excroissances et des couches multiples alternées : "It would appear that corrosion crusts may be composed of a large number of very thin lamellae, both within the cuprite zones and where cuprite alternates with other corrosion products, often disrupting the original surface." (Cronyn, J.M. 1990, p 218 et 220).

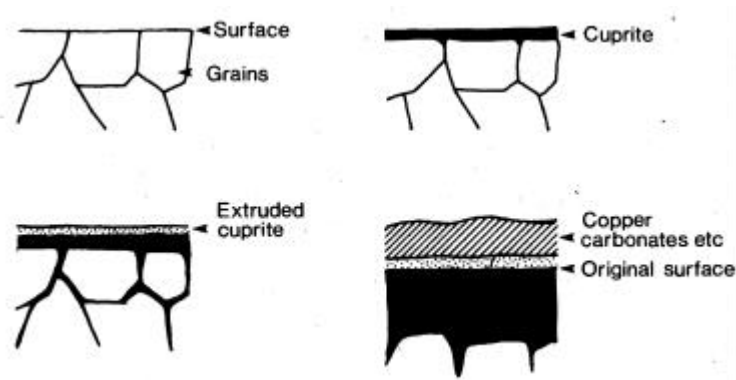


Figure 3.7 Coupes transversales montrant la corrosion d'un alliage de cuivre (Cronyn, J.M. 1990, p 218).

Dans le cas des décors (dorure, argenture, étamage, incrustations ou émaux) sur la surface d'origine, ils sont recouverts de couches de corrosion et peuvent être déplacés dans les couches et même dans le sol environnant : "Associated materials such as gilding, silvering, tinning, inlay, and enamels, on an original surface are covered by corrosion crusts. But as metal continues to dissolve from below, they may become dislodged into these crusts or even into the surrounding soil." (Cronyn, J.M. 1990, p 220). J.M.Cronyn indique les décors placés sur la surface d'origine montrant ainsi qu'elle considère la surface d'origine comme la surface du métal de base (ici l'interface entre le placage et l'alliage cuivreux) et non la surface de ce même placage qui pourtant est la surface de l'objet lors de

l'abandon. Ceci conduit J.M.Cronyn à parler de déplacement ou de perte du décor et non de déplacement ou de soulèvement de la surface d'origine.

J.M.Cronyn indique que près de la surface d'origine, un dépôt noir ou vitreux (iridescent ?) peut être observé qui s'est avéré être les restes d'anciennes peintures ou vernis (Cronyn, J.M. 1990, p 220).

Pour les objets en **argent**, J.M.Cronyn présente 4 types de corrosion (Tableau 3.5).

Ref*	Désignation - <i>Designation</i>	Aspect - <i>Appearance</i>	Stratigraphie ou produits de corrosion <i>Stratigraphy or corrosion products</i>	Provenance <i>Provenance</i>
Ag/a	Surface noircie <i>Blackened surface</i>	Couche protectrice et fine <i>Thin protective layer</i>	Argentite	Tous milieux <i>All environments</i>
Ag/b	Couche enflée (gonflée) noire, grise, rose, violette ou brune <i>Black, grey, pink, purple or brown crust</i>	Fine couche protectrice ou couche déformante épaisse molle (cireuse) <i>Thin protective layer or thick swollen waxy crust</i>	- Cerargyrite, bromyrite, (cuprite, sulfures de cuivre) - Métal ou vide	Tous milieux <i>All environments</i>
Ag/c	Couches vertes <i>Green crusts</i>	Couche verte ressemblant aux couches externes des alliages cuivreux <i>Green layer like copper alloys outer layer</i>	- Produits de corrosion du cuivre - Métal	Alliage argent-cuivre <i>Silver- copper alloys</i>
Ag/d	Fragilisé <i>Embrittled</i>	Couches de corrosion ou aspect métallique <i>Corrosion crusts or metallic appearance</i>	Corrosion intergranulaire <i>Intergranular corrosion</i>	

Tableau 3.5 Aspects des objets en argent corrodé (Cronyn, J.M. 1990, p 233 et suivantes). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.

Dans le cas des objets en argent du type Ag/b, J.M.Cronyn indique que la surface d'origine peut être retrouvée au sein de la couche de chlorure d'argent : "*Details of the original surface may be seen on the outside of a silver chloride crust in a somewhat blurred, swollen state, but in many cases a more accurate representation can be found within the corrosion, much as it can be for copper alloys.*" (Cronyn, J.M. 1990, p232). Cette surface peut être localisée par une discontinuité dans la couche de chlorure d'argent. J.M.Cronyn suppose que ce phénomène est dû au mécanisme de corrosion comme dans le cas des alliages cuivreux : "*Silver corrodes intergranularly, with some silver chloride depositing in situ and some being extruded ; removal of the outside layer of horn silver will reveal an original surface still appearing silver. As corrosion continues, the silver is lost, but the original surface is still maintained by a discontinuity within the corrosion.*" (Cronyn, J.M. 1990, p 232).

Ref. *	Désignation - Designation	Aspect - Appearance	Provenance Provenance
Au/a	Or brillant <i>Bright gold</i>	Aspect métallique (fragilisation possible) <i>Metallic appearance (possible embrittlement)</i>	
Au/b	Couches de corrosion de l'argent du cuivre ou du fer <i>Silver, copper, or iron corrosion crusts</i>	L'aspect dépend des éléments de l'alliage <i>The metal can be obscured by the corrosion products of the alloyed elements</i>	Alliages <i>Alloys</i>

Tableau 3.6 Aspects des objets en or corrodés (Cronyn, J.M. 1990, p 236). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.

Dans le cas des objets en alliage **argent-cuivre** (Ag/c), la surface métallique de l'alliage sous les couches de corrosion du cuivre indique la surface d'origine : *"The original surface may well be perfectly maintained beneath this (the copper crust) by the uncorroded silver portion of the alloy."* (Cronyn, J.M. 1990, p232). Si la surface d'origine est aisée à localiser, J.M.Cronyn met en garde contre les erreurs d'interprétation de l'analyse de la composition du métal en raison de l'enrichissement de surface en argent dû à la corrosion sélective (Cronyn, J.M. 1990, p 235).

Dans le cas des objets en **or**, la surface d'origine correspond toujours à la surface métallique (Cronyn, J.M. 1990, p 236), (Tableau 3.6).

J.M.Cronyn développe dans ce manuel une approche de la surface d'origine basée sur son apparence, sur la manière dont elle se manifeste aux yeux et aux mains du conservateur-restaurateur ; une approche que l'on pourrait qualifier de phénoménologique. Certaines des nombreuses indications fournies se retrouvent dans d'autres articles ou étaient également connues de certains conservateurs-restaurateurs par leur pratique. Le grand intérêt de ce livre est de les avoir rassemblées, de les avoir intégrées dans une approche globale du problème de la limite de la surface d'origine qui ne se borne pas aux objets métalliques mais s'étend aux autres types de matériaux.

3.1.c R.Bertholon, C.Relier (1987-2000)

Caroline Relier et Régis Bertholon, conservateurs-restaurateurs et enseignants à l'Université Paris I Panthéon-Sorbonne, ont participé à la rédaction du premier manuel général sur la conservation en archéologie en langue française, coordonné par M.C.Berducou en 1990 (Berducou, M.C. 1990).

Bibliographie consultée : (Bertholon, R. et Relier, C. 1987), (Bertholon, R. et Relier, C. 1988), (Bertholon, R. et Relier, C. 1990), (Bertholon, R. et al. 1988), (Bertholon, R. 1989), (Bertholon, R. et Lacoudre, N. 1989), (Bertholon, R. et al. 1989), (Paï n, S. et al. 1991), (Bertholon, R. et Bell, B. 1996), (Bertholon, R. et al. 1997), (Bertholon, R. 1995), (Bertholon, R. à paraître-a), (Bertholon, R. à paraître-b).

Chez ces auteurs qui emploient le terme de "surface originelle", le problème de sa localisation et de sa conservation est d'une extrême importance : *"La localisation, la préservation de la surface originelle et la nature physico-chimique de son support sont au cœur des problèmes de la conservation-restauration des métaux archéologiques tant en ce qui concerne le nettoyage des produits de corrosion externes que la stabilisation de la corrosion."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p190). Cet impératif conduit à modifier certaines techniques de stabilisation de la corrosion, comme ici l'électrolyse, en fonction de la conservation de la surface originelle : *"Le choix du traitement dépend principalement de l'étendue de la corrosion et de la nécessité de préserver ou non les produits de corrosion stables. Cette dernière condition n'est pas à relier uniquement à des considérations esthétiques ; elle est surtout déterminée par la situation de la surface originelle. Lorsque celle-ci, siège de la plupart des informations archéologiques, est située au sein des produits de corrosion, il est de la plus haute importance de préserver ces derniers durant le traitement de stabilisation."* (Paï n, S. et al. 1991, p33), même remarque dans (Bertholon, R. et al. 1997, p 209).

Dans le chapitre de cet ouvrage consacré aux métaux, la surface originelle est au centre de la description de ce que C.Relier et R.Bertholon appellent le "métal archéologique", c'est-à-dire un objet, document archéologique, constitué d'un matériau métallique transformé par la corrosion. C.Relier et R.Bertholon rappellent l'importance de la surface pour la connaissance d'un objet : *"Dans cette recherche (des fonctions diverses de l'objet), la surface est une notion importante ; elle définit les contours de l'objet et donc sa forme. Limite entre l'objet et le milieu, la surface est une notion abstraite. Il est important de ne pas assimiler la surface avec son support matériel."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185).

C.Relier et R.Bertholon posent alors une définition de la surface originelle : *"La surface originelle de l'objet archéologique est la limite entre ce qui appartient à l'objet (parties métalliques et autres parties minérales ou organiques) et le milieu au moment de son abandon."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185). Ce terme est présent dans l'index de l'ouvrage.

Cette définition comporte trois points essentiels expliqués par les auteurs :

1. Situation dans l'espace : elle concerne toutes les parties de l'objet ;
2. Situation dans le temps : elle se réfère au moment particulier de l'abandon de l'objet ;
3. Nature de la surface originelle : c'est une limite.

1. Situation dans l'espace : C.Relier et R.Bertholon étendent la notion de surface originelle à toutes les parties de l'objet qu'elles soient ou non métalliques. La surface originelle délimite leurs contours. Cette notion n'est pourtant pas reprise dans les autres chapitres de cet ouvrage collectif que ce soit pour le verre, la céramique ou les matériaux organiques.

Vie "historique" de l'objet	Nature des informations	Localisation des informations	Moyens mis en œuvre
Elaboration du métal	Composition du métal (éléments majeurs, traces)	Exclusivement dans le métal sain subsistant	Observations visuelle et macroscopique, RX
	Composition de l'alliage		Analyse des éléments : - Nature (Cu, Sn, Pb, Fe, etc.) - Proportions
Fabrication de l'objet	Forme : volume de l'objet, différentes parties	Épiderme de l'objet (différent du métal sain)	Dégagement de l'épiderme, observation visuelle et macroscopique, rédiographie X, analyse des éléments de surface.
	Assemblages : soudage, rivetage, etc.	Épiderme mais aussi traces de produits de corrosion (rivets en fer par exemple)	
	Décor : gravure, damasquinure, émaux.	Épiderme	
	Traitement de surface : étamage, placage, patine artificielle, etc.	Épiderme	
	Travail du métal : coulage, forgeage, martelage, etc.	Structure métallographique (métal sain uniquement)	Examen métallographique
Utilisation de l'objet	Patine d'utilisation	Épiderme	Dégagement de l'épiderme, analyse cristallographique
	Fatigue de l'objet : écrouissage, etc.	Structure métallographique	Examen métallographique
	Bris, usure, parties manquantes	Épiderme, variations d'épaisseur	Dégagement de l'épiderme
	Éléments extérieurs : textile, traces de végétaux, etc.	Au-dessus de l'épiderme	Dégagement de l'épiderme
	Réparations	Épiderme	Dégagement de l'épiderme

Tableau 3.7 Localisation des informations et moyens mis en œuvre pour les connaître sur un objet métallique archéologique (Bertholon, R. et Relier, C. 1988, p 69).

2. Situation dans le temps : la surface originelle délimite les contours de l'objet lors de son abandon, c'est-à-dire lors de la fin de sa "vie historique" : "L'état de l'objet lors de son abandon, intentionnel ou non, est l'état que l'on cherchera à connaître lors des traitements de conservation-restauration, car il peut nous renseigner non seulement sur les caractères de l'objet mais aussi sur son utilisation et sur les transformations qu'il a pu subir durant sa "vie historique". (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185). La "vie historique" représente la période couvrant la fabrication de l'objet jusqu'à son dernier abandon, donc couvrant ses utilisations successives. C.Relier et R.Bertholon découpent ainsi en 3 périodes l'existence de l'objet : "vie historique", "abandon et devenir" et "survie archéologique" (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p184), (Bertholon, R. et Relier, C. 1988, p 60-62). L'étude archéologique de l'objet nécessite la connaissance des caractéristiques de l'objet lors de son abandon, c'est-à-dire dans le dernier état de sa "vie historique". Cet état témoigne alors des multiples fonctions de l'objet : usure, déformation, réparation, etc.

Bien que correspondant à une réalité physico-chimique présente dans les couches de corrosion, la notion de surface originelle est donc définie en fonction des objectifs de l'exploitation scientifique, ici archéologique, de l'objet et correspond à la démarche de ces auteurs : *"Notre objectif est plutôt de présenter une démarche basée sur la dualité même de tout objet archéologique, à la fois matière, souvent profondément altérée, et document."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p163). Dans un tableau indiquant la localisation des informations archéologiques sur l'objet, la surface originelle (encore appelée épiderme) apparaît comme le siège de très nombreuses informations (Tableau 3.7).

3. Nature de la surface originelle : C.Relier et R.Bertholon insistent sur la nature abstraite de la surface originelle. *"Cette notion de surface originelle a déjà été mentionnée par France-Lanord sous le nom d'épiderme. Nous emploierons ici le terme de surface originelle afin d'insister sur la notion de limite. Contrairement à un épiderme, la surface originelle n'a pas de matérialité. Elle est supportée par la matière même de l'objet (qui peut se transformer)."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185). Ils renvoient donc ici à une notion de surface plutôt mathématique que physique.

Définir la surface originelle comme une limite abstraite a fait l'objet de nombreuses hésitations chez ces auteurs. En effet dans un texte publié deux fois en 1987 dans des publications qui apparaissent comme une préfiguration du manuel de 1990, ils préférèrent le terme d'épiderme qui rend mieux compte du profil irrégulier et mouvant de la surface (Figure 3.8) : *"Nous insisterons donc ici sur la mise au jour de l'épiderme de l'objet. En effet, la surface originelle ayant pu subir d'importantes déformations dues à la corrosion (soulèvement par exemple)".* (Bertholon, R. et Relier, C. 1988, 63). Dans la première publication, ils précisèrent : *"Il semble plus approprié d'employer le terme "épiderme" qui, contrairement à "surface" n'évoque pas obligatoirement une idée de plan."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1987, p44). On remarque que le choix du mot "épiderme" n'est pas justifié ici par une quelconque "épaisseur" mais par un "profil" non rectiligne de la surface.

L'abstraction de la surface originelle apparaît peu après dans une publication collective du laboratoire de l'IRRAP de Compiègne (France) où la définition de la surface originelle prend la forme qu'elle aura en 1990. Le terme "épiderme" est alors délaissé en raison de ses connotations anatomiques : *"Nous préférons le terme de surface originelle peut-être plus abstrait mais dégagé de toutes allusions anatomiques."* (Bertholon, R. et al. 1988, p 17).

C.Relier et R.Bertholon ne précisent pas davantage le choix de considérer la surface originelle comme une limite abstraite, mais livrent une comparaison avec la conduite d'une fouille archéologique : *"La recherche de la surface originelle s'apparente à une véritable fouille de l'objet. La surface originelle, enfouie parmi les multiples couches de corrosion, et qui révèle les traces d'une intervention humaine peut être comparée à la limite entre une couche de remblai et une couche d'occupation. Étant une limite, on ne peut la retrouver en tant que telle, on s'attachera donc à la situer plus ou moins précisément par la recherche d'indices."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187). Ce type de comparaison est très répandu : la recherche de la surface originelle est souvent assimilée à une micro-fouille de l'objet.

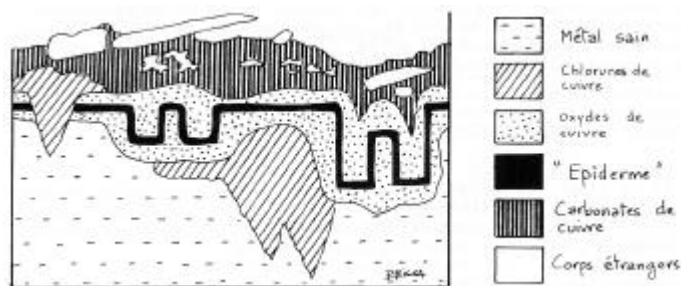


Figure 3.8 Coupe transversale de la stratigraphie d'un objet en alliage cuivreux (dessin P.Pliska) (Bertholon, R. et Relier, C. 1988, p 64).

C.Relier et R.Bertholon présentent les trois cas généraux de situation de la surface originelle qui dépendent des mécanismes de corrosion (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 186) :

1. La surface originelle correspond à la surface actuelle, donc visible de l'objet. Ceci se produit lorsque la corrosion est uniforme et peu développée ou d'un mécanisme particulier (voir la corrosion des bronzes de type 1 de Robbiola). La surface originelle est facilement repérable mais l'état de surface peut être modifié (couleur, poli, éclat).
2. La surface originelle est plus ou moins masquée par des produits de corrosion. Situation la plus courante, la surface originelle ne correspond plus à la surface visible mais à une interface dans la stratigraphie de la corrosion. Cette situation se subdivise en 5 cas principaux selon la nature de l'interface (cf. infra).
3. La surface originelle est irrémédiablement perdue. Dans certains milieux, les produits de corrosion tant externes qu'internes sont dissous ou éliminés mécaniquement (phénomène de corrosion ou d'érosion).

La qualité de limite abstraite de la surface originelle permet de considérer certains cas limites comme celui de certains objets ferreux trouvés en milieu marin où il y a disparition totale du matériau sous la surface originelle. Les contours de l'objet ne subsistent alors que grâce à la gangue formée autour de l'objet.

De la définition de la surface originelle découle plusieurs autres définitions importantes :

- Produits de corrosion externes : produits de corrosion situés au-dessus de la surface originelle ;
- Produits de corrosion internes : produits de corrosion situés au-dessous de la surface originelle ;
- Niveau d'origine de la surface originelle et morphologie originelle de l'objet métallique ;
- Indices de localisation.

En définissant les produits de corrosion externes et internes en fonction de leur situation par rapport à la surface originelle, C.Relier et R.Bertholon reprennent une classification déjà employée par A.France-Lanord ou D.A.Scott. Conformément à la notion abstraite de limite, *"les produits de corrosion internes et externes peuvent parfois être identiques, ils diffèrent alors uniquement par leur situation par rapport à la surface originelle."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185). Cette différenciation n'est donc pas basée sur des caractéristiques chimiques ou physiques.

Conformément à la nature abstraite de la surface originelle, les produits de corrosion internes situés au dessous de cette limite sont dits *"supportant la surface originelle"* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p , 204,211). De même elle sera localisée par endroits : *"Dans le meilleur des cas, on pourra estimer avoir découvert la surface originelle de l'objet "en tout point"."* (Bertholon, R. et al. 1988, p 19).

La notion de niveau d'origine de la surface originelle découle des perturbations apportées par certains mécanismes de corrosion : *"La corrosion localisée entraîne de sérieuses complications. La formation de cratères ou de piqûres provoquant une corrosion irrégulière du métal, la surface originelle peut être déplacée, car la matière supportant la limite entre l'objet et le milieu lors de l'abandon est localement soulevée par les produits de corrosion issus des cratères. La surface originelle n'est alors plus à son niveau originel. Dans le cas d'une corrosion généralisée, la surface originelle peut être déplacée en tout point de l'objet par rapport à son niveau originel."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 186), (Figure 3.9).

Cette notion de déplacement de la surface originelle apparaît en 1988 en rapport avec la recherche de la morphologie originelle de l'objet, c'est-à-dire sa forme lors de l'abandon : *"S'il n'y a pas eu déplacement de la surface originelle durant l'altération de l'objet, celle-ci, une fois retrouvée, définira la morphologie originelle de l'objet. S'il y a eu déplacement de cette surface originelle durant l'altération de l'objet, celle-ci ne définira plus la morphologie originelle. On doit donc bien distinguer les deux notions de surface originelle et de morphologie originelle."* (Bertholon, R. et al. 1988, p 17). L'exemple des damasquinures est exemplaire car le décor n'est plus plan mais présente de nombreux soulèvements (Figure 3.9).

Contrairement à certains auteurs qui ne parlent plus de surface originelle lorsque celle-ci est déformée ou déplacée, C.Relier et R.Bertholon choisissent de séparer radicalement les notions de surface originelle et de forme originelle. Ces deux notions sont étroitement dépendantes : à chaque instant la surface et la forme se définissent réciproquement dans l'espace. L'évolution spatiale de l'une implique l'évolution spatiale de l'autre. Ainsi si la surface se soulève, la forme subit une transformation et inversement : *"Lorsque la surface originelle est déplacée, la forme de l'objet qu'elle définit ne correspond pas à sa forme originelle."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 189).

Cette séparation n'est possible qu'en raison de la nature abstraite de la surface originelle.

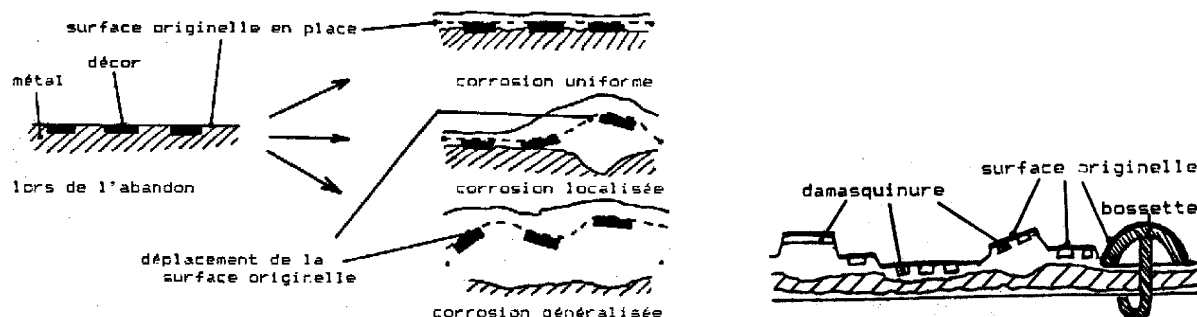


Figure 3.9 Déplacement de la surface originelle selon les types de corrosion (gauche), et sur une plaque-boucle damasquinée (droite) (Bertholon, R. et al. 1988, p 18 et 20).

C.Relier et R.Bertholon abordent ensuite le problème crucial de la localisation de la surface originelle en proposant des indices de localisation qui sont des caractéristiques liés aux produits de corrosion. Il nous semble justifié de citer l'intégralité de cette partie (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187) :

"Les indices permettant de situer la surface originelle peuvent être liés à la constitution des produits de corrosion, à la présence de décors ou de traitements de surface, voire aux mécanismes de corrosion."

Indices liés à la constitution des produits de corrosion externes

Lorsque des produits de corrosion se forment, ils peuvent inclure des constituants allogènes provenant du milieu d'enfouissement. Il peut s'agir de grains de sable, d'éléments végétaux, etc. De par leur origine, ces constituants sont situés au-dessus de la surface originelle. La limite inférieure de la couche qui les contient correspond à la surface originelle.

Les produits de corrosion externes peuvent présenter une différence de texture ou de porosité avec les produits de corrosion internes. Cette différence est parfois visible sur une radiographie X, mais elle peut également être perçue par le restaurateur lors du dégagement des produits de corrosion externes.

Indices liés à la présence de décors ou de traitements de surface

La surface originelle peut également être localisée grâce à ses propres caractéristiques. La présence d'un décor indique avec beaucoup de précision sa situation : gravure, damasquinure, émaux, nielle, etc. Il en va de même d'un traitement de surface : étamage, patine artificielle ancienne, placage, etc.

Indices liés aux contacts entre différentes parties

Le contact ou les assemblages (rivetage par exemple), lors de l'abandon, entre deux parties d'un même objet ou entre deux objets permettent parfois de déterminer la situation de la surface originelle. Le cas d'une chaîne est, de ce point de vue, significatif.

Indices liés aux produits de corrosion

On remarque que certains produits de corrosion sont souvent situés à proximité de la surface originelle. Ceci provient probablement des mécanismes de corrosion. Ainsi la surface de la couche graphitisée observée sur des objets en fonte corrodés en milieu marin ou lacustre, ou de la couche d'oxyde d'étain sur certains objets en bronze correspond souvent à la surface originelle.

Ceci est parfois le cas de la couche d'oxyde cuivrique (sic) de couleur rouge (en majeure partie de la cuprite) pour les objets en alliage cuivreux, ou de la couche d'oxydes de fer de couleur noire (en majeure partie de la magnétite) pour les objets en fer. Ce dernier indice doit être utilisé avec beaucoup de prudence et de sens critique notamment en présence d'une corrosion généralisée qui entraîne souvent une importante perturbation de la surface originelle.

Cette surface originelle peut également être mise en évidence lors d'analyses métallographiques. Dans le cas de certains bronzes ayant subi une corrosion uniforme, on a révélé par microscopie électronique à balayage des traces de la structure métallurgique caractéristiques de la surface de l'objet dans les couches de corrosion. On a pu s'apercevoir ainsi que la surface actuelle de l'objet correspondait dans ce cas à quelques micromètres près à la surface originelle. D'autres analyses ont permis de repérer une forte concentration en composés de l'étain à l'emplacement de la surface originelle des bronzes profondément corrodés. Bien que ces analyses ne soient souvent pas réalisables lors d'une restauration, elles permettent d'apprécier la valeur des indices considérés.

La confrontation de ces indices permet, dans la plupart des cas, de situer plus ou moins précisément la surface originelle. A cette observation critique peut s'ajouter l'examen des fractures récentes éventuelles susceptibles de révéler la stratigraphie des couches de corrosion. En dernier lieu, la connaissance et la compréhension des objets sont des atouts importants dans la perception de ces indices et l'évaluation de leur pertinence.

Suivant le type et l'importance de la corrosion, la surface originelle sera plus ou moins perturbée. Bien qu'elle soit généralement présente, sauf en cas de perte de matière suite à une érosion, un bris ou un éclatement, elle n'est hélas, pas toujours repérable. Lorsque la reconnaissance de ces indices devient très difficile, la localisation de la surface originelle est alors hypothétique.

Le cas présenté par les objets métalliques enfouis en milieu marin ou humide est exemplaire. Le mécanisme de la corrosion bactérienne conduit à la formation de sulfures (de fer ou de cuivre par exemple). Hormis le cas présenté par les objets en fonte, il n'est souvent plus possible de localiser la surface originelle et les seules informations accessibles nous sont livrées soit par la surface du métal sain subsistant, située en dessous de la surface originelle, soit par la surface intérieure de la gangue, la matière de l'objet ayant parfois totalement disparu.

Lorsqu'aucun indice ne peut être reconnu, certains objets peuvent être considérés comme intraitables.

La notion d'objet métallique intraitable n'est donc pas liée à la minéralisation plus ou moins avancée du métal mais à l'absence d'indices permettant de situer la surface originelle." (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187 et 188).

Une série de 4 schémas illustrent dans le livre les différentes étapes de transformation d'une clé romaine en fer : lors de l'abandon, lors de la découverte de l'objet corrodé, lors du nettoyage de la surface originelle et lors de la recherche du niveau originel (voir Figure 3.10 et Figure 3.11).

Ces considérations appellent quelques remarques. D'après C.Relier et R.Bertholon, la présence de grains de sable ou d'éléments végétaux dans une couche de corrosion délimitent la surface originelle comme l'interface inférieure de cette couche.

La validité de cette assertion dépend des conditions suivantes :

- Présence des grains de sables ou éléments végétaux au contact de la surface lors de l'abandon ;
- Pas de déplacement ultérieur au sein des couches de corrosion.

Si la situation de ces éléments allogènes est bien au-dessus de la surface originelle, la correspondance avec la surface originelle de l'interface inférieure de la couche qui les contient est soumise à d'autres conditions.

Les différences de porosité et de texture ne sont pas précisées ni appuyées sur des travaux précis car la référence aux travaux de C.S.Smith concerne une courte citation déjà citée dans ce mémoire (cf. C.S.Smith au chapitre 2).

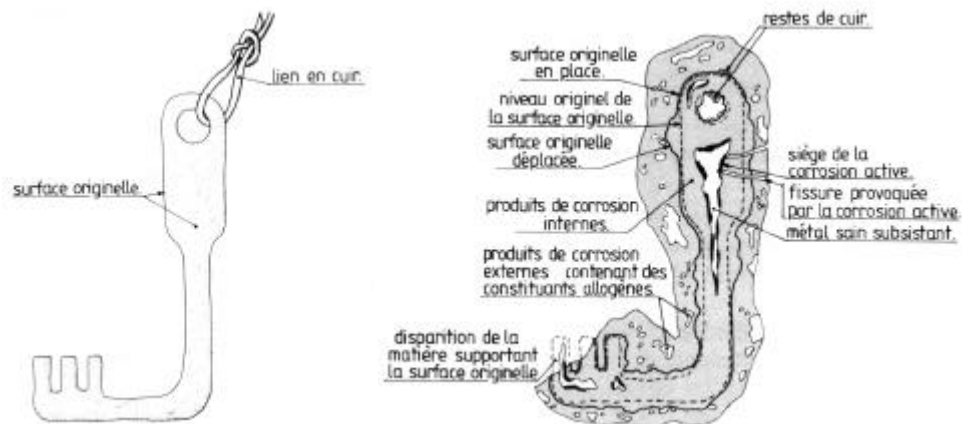


Figure 3.10 Transformation d'une clé en fer d'époque romaine : à gauche lors de l'abandon, à droite lors de la découverte après corrosion (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185 et 186).

Les indices liés à la présence de décor ou d'assemblages apparaissent comme une évidence puisqu'ils indiquent la surface que l'on recherche. Mais en fait la perception de ce type d'indice est déjà une interprétation des caractéristiques des produits de corrosion.

Dans le cas des décors, cet indice repose sur une découverte et une reconnaissance d'éléments du décor d'origine. Dans le cas d'une damasquinure sur fer forgé, c'est la présence de certains éléments du décor (généralement les incrustations d'argent, d'or ou d'alliage cuivreux) conservés encore à l'état métallique qui indique la présence antérieure d'un tel décor. Si ces incrustations sont elles-mêmes transformées, comme il nous a été donné de le constater sur une boucle en fer d'époque carolingienne dont les incrustations n'étaient plus présentes qu'à l'état d'un produit noir pulvérulent, cet indice repose sur l'interprétation de caractéristiques d'un matériau présent dans les couches de corrosion.

De même dans le cas d'un décor gravé ou d'assemblage, la première observation est celle d'un profil particulier entre deux couches de corrosion dont les caractéristiques physico-chimiques (couleur, cohésion, etc.) permettent de le reconnaître. Ce profil particulier peut être ensuite interprété comme un décor, un assemblage, etc. ou, au contraire, comme résultant de causes liées à l'environnement de l'objet ou aux mécanismes de corrosion. Un exemple d'erreur d'interprétation est fourni par le cas des armes en acier damas : *"Des pièges peuvent survenir : parfois un "décor" n'indique pas la surface originelle. Ce peut être le cas d'un damassage sur une épée mérovingienne. Dans ce cas, ce qui apparaît comme un décor est en fait la structure interne de la lame."* (Bertholon, R. et al. 1988, p 19).

C.Relier et R.Bertholon citent à propos des décors de nombreuses références bibliographiques qui traitent des techniques de décor et non de leur reconnaissance en tant qu'indices. Ils signalent donc ici que la connaissance de ces décors est indispensable à leur identification à travers les caractéristiques des couches.

La dernière famille d'indices se rapportent à la nature chimique des produits de corrosion eux-mêmes. C.Relier et R.Bertholon sont très prudents et signalent qu'ils doivent être utilisés avec beaucoup de prudence.

S'ils n'évoquent pas les propriétés physiques des produits de corrosion comme indices, nous venons de voir que ces propriétés sont en réalité déjà utilisées dans les familles d'indices liés aux décors et aux assemblages.

C.Relier et R.Bertholon insistent sur la démarche de localisation qui est basée sur une confrontation des indices suggérés. L'interprétation de ces indices doit aussi être confrontée "en dernier lieu" à la connaissance et à la compréhension des objets. C'est une évolution significative de la démarche qui remplace l'indispensable connaissance des objets archéologiques a posteriori de la localisation de la surface originelle déjà élaborée à l'aide des caractéristiques des produits de corrosion et non d'une hypothèse préalable d'identification de l'objet. L'absence d'indices empêche la localisation de la surface originelle et donc le traitement (de nettoyage) de l'objet.

Selon les mécanismes de corrosion, C.Relier et R.Bertholon proposent 5 cas généraux de situation de la surface originelle parmi la stratigraphie de la corrosion :

1. La surface originelle correspond à la surface actuelle ;
2. La surface originelle est dissimulée par des dépôts provenant du milieu d'enfouissement ;
3. La surface originelle correspond à l'interface entre deux couches de corrosion de nature physico-chimique différente ;
4. La surface originelle est située entre deux couches de corrosion de même composition et de même structure ;
5. L'empreinte de la surface originelle peut être conservée par les produits de corrosion ou par une gangue.

Dans les cas n°1 et 2, C.Relier et R.Bertholon donnent l'exemple d'objets non corrodés dont la surface visible est métallique. Curieusement, ils ne citent pas l'exemple de la "patine" (recouverte ou non de dépôts) qui est également un cas fréquent correspondance entre la surface originelle et la surface actuelle.

Dans le cas n°4, si deux couches de corrosion présentent la même composition et la même structure (concept non défini par ces auteurs), pourquoi parlera-t-on de deux couches ? Il s'agit donc en fait d'une interface correspondant à une solution de continuité dans des couches de corrosion.

Enfin dans le cas n° 5, C.Relier et R.Bertholon ne semblent pas encore avoir totalement assimilé les conséquences de la définition de la surface originelle qu'ils proposent, car ils emploient l'expression "empreinte de la surface originelle". Cette précaution de langage est inutile puisque la surface originelle est une limite : on devrait dire dans ce cas "la surface originelle est conservée par la gangue (ou par la surface intérieure d'une gangue).

En raison des soulèvements possibles de la surface originelle, localiser puis nettoyer les produits de corrosion jusqu'à la surface originelle ne conduit pas à retrouver la forme originelle de l'objet. C.Relier et R.Bertholon posent alors le problème de la localisation du niveau originel de la surface originelle. Cette approche est très nouvelle car, à notre connaissance, ce concept de niveau originel n'avait jamais été abordé en ces termes bien que de nombreux auteurs aient plus ou moins directement évoqué le soulèvement de la surface originelle. Le fait est bien établi dans le cas des placages ou des damasquinures sur le fer où le décor est situé à des niveaux parfois distants de quelques millimètres.

La première étape est de repérer les soulèvements en fonction du type de corrosion. Cette étape est primordiale afin d'éviter de confondre les caractéristiques morphologiques propres de l'objet archéologiques avec celles induites par la corrosion (Figure 3.11) : *"Il importe que les caractéristiques morphologiques de la corrosion soient identifiées comme telles et ne soient pas confondues avec les caractéristiques morphologiques des objets."* (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 190).

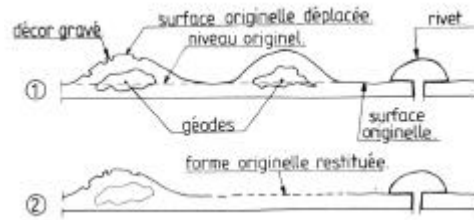


Figure 3.11 Restitution de la forme originelle en fonction du niveau originel repéré (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 189).

Les critères permettant de localiser le niveau originel sont bien peu nombreux et les auteurs avouent une certaine impuissance devant la complexité de cette opération. Dans le cas de corrosion localisée, l'extrapolation du niveau originel supposé en place des zones situées autour des cratères conduit à proposer un niveau originel (Figure 3.11) : "Dans le cas d'une corrosion généralisée, le déplacement parfois total de la surface originelle rend la restitution de la forme originelle souvent difficile. Ce cas est fréquent pour les objets en fer." (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 189). C.Relier et R.Bertholon parlent de "restitution" mot généralement employé pour des opérations de "restauration" au sens strict, ainsi qu'elle est évoquée dans la Charte de Venise (ICOMOS 1966).

A travers l'exemple de la clé d'époque romaine, ils proposent une démarche en deux temps basée sur l'interprétation des couches de corrosion en ce qui concerne la localisation de la surface originelle et de ses soulèvements, puis basée principalement sur l'interprétation des éléments morphologiques connus de l'objet et sur son fonctionnement supposé en ce qui concerne la localisation du niveau originel de la surface originelle sous les soulèvements : "Dans un premier temps, on dégage la surface originelle en s'aidant des indices : constituants allogènes provenant du milieu d'enfouissement par exemple (grains de sable). Il est important de conduire le dégagement mécanique de la surface originelle de manière homogène sur l'ensemble de l'objet. Dans un second temps, on tente de retrouver, lorsque cela est possible, la forme originelle. Dans la pratique, le restaurateur peut effectuer ces deux opérations conjointement." (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 199).

En proposant cette démarche, C.Relier et R.Bertholon répondent ainsi aux critiques couramment faites à propos du nettoyage des objets métalliques : "Si le dégagement par meulage n'est en rien une "sculpture" des couches de corrosion, il ne permet malheureusement pas toujours de retrouver la forme originelle de l'objet. Lorsque celle-ci est restituable, c'est l'observation de la corrosion ainsi que de la morphologie et la fonction de l'objet qui fournissent des indications." (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 199).

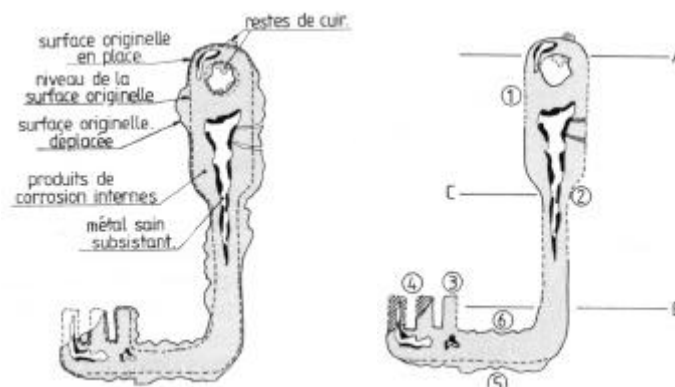


Figure 3.12 Traitements de nettoyage d'une clé en fer d'époque romaine : à gauche nettoyage jusqu'à la surface originelle, à droite recherche du niveau originel de la surface originelle (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 199 et 200).

Le long développement sur la surface originelle conduit à une définition du nettoyage : "Comme nous l'avons vu précédemment, l'objectif du nettoyage est de révéler les informations dont l'objet est

le support matériel et qui sont révélées en partie par la surface originelle. Le nettoyage implique l'élimination des produits de corrosion externes, opération guidée par les différents indices permettant de localiser la surface originelle." (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 196). C.Relier et R.Bertholon relient alors le problème de la localisation de la surface originelle avec celui du choix des techniques de nettoyage. Celles-ci doivent être adaptées au cas en présence : "Si le but de tout nettoyage est d'aboutir à un dégagement précis, ceci n'est pas l'apanage d'une technique particulière. Chaque technique, adaptée à l'état de conservation de l'objet et correctement mise en œuvre peut satisfaire à cette exigence." (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 196). L'enjeu de la localisation de la surface originelle est important : il concerne la fiabilité du document archéologique sur lequel se fondent les études archéologiques.

R.Bertholon a également traité de la surface originelle dans des comptes-rendus de traitement.

Dans le cas d'objets en fer provenant du site de Jerash, "la localisation de la surface originelle a pu être déterminée par l'étude de la structure des produits de corrosion (présence d'éléments étrangers, grains de sable, etc.). La surface originelle qui permet de révéler un grand nombre d'informations archéologiques correspond ici à la surface de la couche compacte noire principalement composée de magnétite." (Bertholon, R. et Lacoudre, N. 1989, p 171). Ces objets provenant d'un site terrestre du Proche-Orient étaient complètement minéralisés, l'analyse des produits de corrosion noirs par diffraction X révèle la présence de magnétite, de goethite et d'hématite.

Dans un article présentant les différentes étapes de la corrosion du fer en milieu terrestre, R.Bertholon tente de montrer comment peut s'effectuer la conservation de la surface originelle (Bertholon, R. 1995). Une partie de cet article, basé aussi sur les travaux de B.Knight et E.Landolt, est présenté en annexe D, illustrée de schémas actualisés (Knight, B. 1990; Landolt, D. 1993).

La corrosion du fer est présentée en 5 étapes :

1. Surface lors de l'abandon (Figure 3.13) ;
2. Initiation de la corrosion sous une goutte d'eau (Figure 3.13) ;
3. Corrosion généralisée ;
4. Corrosion généralisée, état d'équilibre ;
5. Corrosion active lors de la découverte.

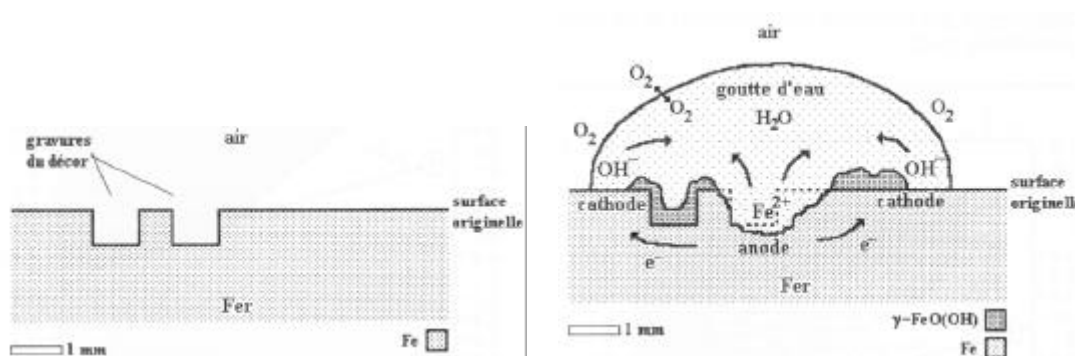


Figure 3.13 les deux premières étapes de la corrosion du fer en milieu terrestre : à gauche, surface originelle lors de l'abandon, à droite, initiation de la corrosion sous une goutte d'eau (Bertholon, R. 1995, p 68).

A partir d'une surface hypothétique comportant deux gravures, R.Bertholon propose des mécanismes de modification de la surface originelle. Ainsi dès l'initiation de la corrosion des zones contiguës de la surface sont conservées de manière différente (Figure 3.13) :

"- une partie de la gravure de droite a irrémédiablement disparu. Un cratère s'est formé à sa place (le métal a été "attaqué") ;

- la gravure de gauche n'est plus visible car recouverte de produits de corrosion brun-rouge.

A ce stade, la surface originelle a disparu ou est désormais cachée. Par endroits la forme de l'objet est déjà modifiée rendant le décor illisible." (Bertholon, R. 1995, p 55).

Après l'extension de la corrosion à l'ensemble de la surface (Figure 3.14) :

- la surface de l'objet est totalement recouverte de produits de corrosion (rouille) ; tous les décors sont masqués, la forme est encore modifiée ;

- la surface originelle qui conserve la forme de la gravure de gauche, n'est plus supportée par le métal mais est désormais supportée par un produit de corrosion, la magnétite, au sein des couches de corrosion ;

- des chlorures sont présents à l'interface produits de corrosion/fer.

Cette corrosion va se poursuivre en entraînant une augmentation du volume de l'objet et une modification importante de la forme. (Bertholon, R. 1995, p 57).

Ainsi d'après le schéma proposé, il y a d'abord dépôt de produits de corrosion sur la surface métallique dans les zones cathodiques puis intervient la formation de magnétite dès le recouvrement de la surface par des produits de corrosion du fer III. La magnétite se forme donc sous une couche de corrosion dans un milieu moins oxydant.

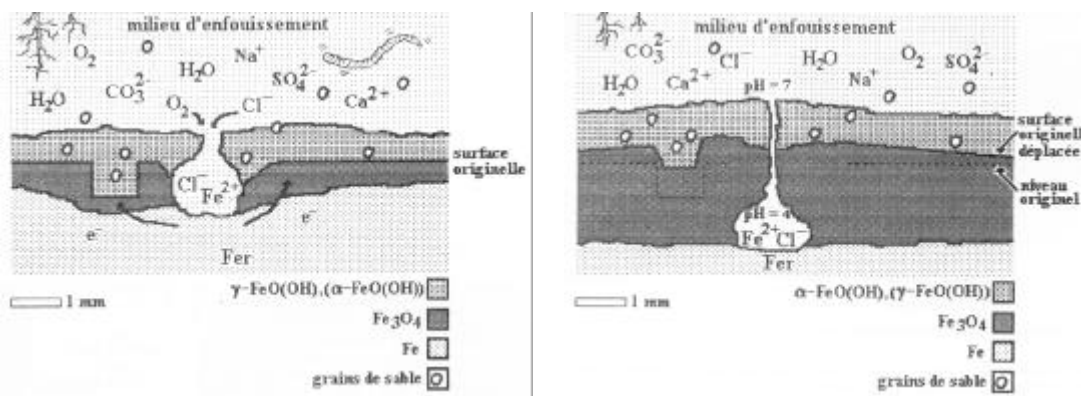


Figure 3.14 Corrosion généralisée du fer en milieu terrestre : à gauche, extension de la corrosion à l'ensemble de la surface, à droite, état d'équilibre et soulèvement de la surface originelle (Bertholon, R. 1995, p 69).

Puis la formation éventuelle de produits de corrosion à l'interface métal/produits de corrosion provoquerait le soulèvement des couches déjà formées et ainsi conduirait au déplacement de l'interface correspondant à la surface originelle (Figure 3.14) :

- "le métal sain Fe (noyau métallique) s'est considérablement réduit. La majeure partie du volume de l'objet est maintenant constituée de produits de corrosion de différentes natures présentés suivant une stratigraphie ;
- la surface originelle est soulevée et la forme qu'elle définit est légèrement différente de la forme originelle ;
- la forme actuelle et visible de l'objet corrodé est très modifiée : l'objet n'est plus reconnaissable." (Bertholon, R. 1995, p 58).

R.Bertholon présente quelques modifications susceptibles d'affecter l'interface couche brune à prédominance goethite/couche noire à prédominance magnétite (Figure 3.15). Il explique ainsi la formation de magnétite et les fluctuations possibles de cette couche.

"La corrosion va se poursuivre dans le milieu d'enfouissement ainsi que le montre la figure 7 (ici Figure 3.14 droite). Dans cet exemple, il s'agit d'un sol aéré et humide (non gorgé d'eau). En plus de l'eau et d'un peu d'oxygène, se retrouvent de nombreuses espèces minérales ou organiques provenant de la dégradation du substrat géologique ou de la décomposition des matières organiques. Les conditions physico-chimiques peuvent varier d'une manière importante d'un endroit à l'autre. Parmi les espèces chimiques présentes, les chlorures vont jouer un rôle important. Le processus de corrosion se modifie peu à peu. D'une part en dessous d'une couche de rouille qui a maintenant recouvert l'objet, se forme une couche de couleur noire qui tranche avec la couleur brune de la rouille. Cette couche est formée en majorité de magnétite, un oxyde de fer de couleur noire (oxyde des battitures des forgerons).

Comme on peut le voir sur la partie gauche de la figure 10 (ici Figure 3.15), le fer métallique s'oxyde sous la couche de lépidocrocite : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$ (Réaction 1)

Simultanément, l'hydroxyde de fer gamma- $\text{FeO}(\text{OH})$ et les ions ferreux Fe^{2+} captent 2 électrons e^- et se transforment en magnétite Fe_3O_4 et en eau H_2O : $8 \text{ gamma-FeO}(\text{OH}) + \text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow 3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Réaction 4)

Le bilan de ces deux dernières réactions est le suivant : $8 \text{ gamma-FeO}(\text{OH}) + \text{Fe} \rightarrow 3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Réaction 5)

Cet oxyde noir de formule Fe_3O_4 , la magnétite, se forme à partir du fer et de l'hydroxyde de fer. Ces réactions expliquent l'apparition de la couche de magnétite entre la surface du métal et la première couche de corrosion formée de lépidocrocite, hydroxyde de fer.

Suivant la réaction 5, on devrait s'attendre à ce que la totalité de l'hydroxyde de fer gamma- $\text{FeO}(\text{OH})$ soit transformé en magnétite et que l'objet soit alors recouvert d'une couche de magnétite. Mais en fait, la magnétite peut aussi réagir avec l'oxygène et l'humidité qui diffusent à travers la couche d'hydroxyde et elle-même se transforme alors en hydroxyde suivant la réaction : $2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ gamma-FeO}(\text{OH})$ (Réaction 6)

L'on observe donc deux réactions (5 et 6) qui peuvent se produire simultanément ou successivement suivant les conditions d'enfouissement (les cycles humidification/séchage sont ici très importants).

La localisation de l'interface couche d'hydroxyde/couche de magnétite est donc fluctuante suivant qu'il y a prédominance de la transformation de l'hydroxyde en magnétite ou l'inverse. La coïncidence de cette interface avec la surface originelle n'est donc pas automatique. Cette interface est donc un des indices les moins fiables de la localisation de la surface originelle.

Néanmoins, l'on constate souvent lors du nettoyage d'un objet archéologique en fer que cette interface est généralement située à proximité de la surface originelle, lorsqu'elle peut être localisée à l'aide d'autres indices (décor, traces de fabrication, éléments allogènes, etc.) (Bertholon, Relier 1990, p 187). Ceci semble également corroboré par quelques observations et analyses où la présence majoritaire de magnétite correspond à des couches situées sous les couches constituées principalement d'hydroxyde et contenant du quartz (utilisé alors comme un "marqueur" du milieu d'enfouissement) (Ouahman 1991). Mais ce mécanisme de corrosion explique aussi que sur un même objet, la position respective de la surface originelle et de cette interface puisse varier et s'inverser (Figure 3.15).

On observe ainsi l'apparition d'une véritable stratigraphie inversée de la corrosion. On remarque aussi que sur la figure 7, de chaque côté du cratère de corrosion, l'interface couche d'hydroxyde/couche de magnétite n'indique pas la localisation de la surface originelle en raison de la dissolution antérieure du métal à cet endroit.

D'un point de vue chimique, la concentration en oxygène près du métal est plus faible car les produits de corrosion jouent un rôle de barrière dans la diffusion de l'oxygène vers l'interface produits de corrosion/fer. Les conditions tension/pH vers le métal sous-jacent correspondent à un milieu moins oxydant, d'où l'apparition de la magnétite dont le domaine de stabilité dans les diagrammes de Pourbaix correspond à ces conditions (cf figure 3). On peut remarquer que la proportion d'oxygène est plus faible dans la magnétite (4 atomes d'oxygène pour 3 de fer) que dans l'hydroxyde (2 atomes d'oxygène pour 1 de fer).

D'autres transformations vont aussi se produire dans la couche d'hydroxyde. La lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$ n'est pas la forme cristallographique chimiquement la plus stable de l'hydroxyde de fer ; cet hydroxyde va donc se transformer progressivement en $\alpha\text{-FeO(OH)}$, appelé goethite." (Bertholon, R. 1995, p 56).

Ces considérations sont très importantes puisqu'elles expliquent en partie les raisons de la mauvaise fiabilité de l'indice relatif à la présence de magnétite présenté dans le manuel de 1990. L'on peut voir sur le schéma de la Figure 3.15 qu'au-dessus des zones de corrosion importante, la magnétite est susceptible d'englober les grains de sable. Dans ce cas l'interface goethite/magnétite ne correspond pas à la surface originelle ; elle est située au-dessus de la surface originelle.

Inversement, dans d'autres zones, cette même interface peut être située au-dessous de la surface originelle en cas de transformation de la magnétite en goethite.

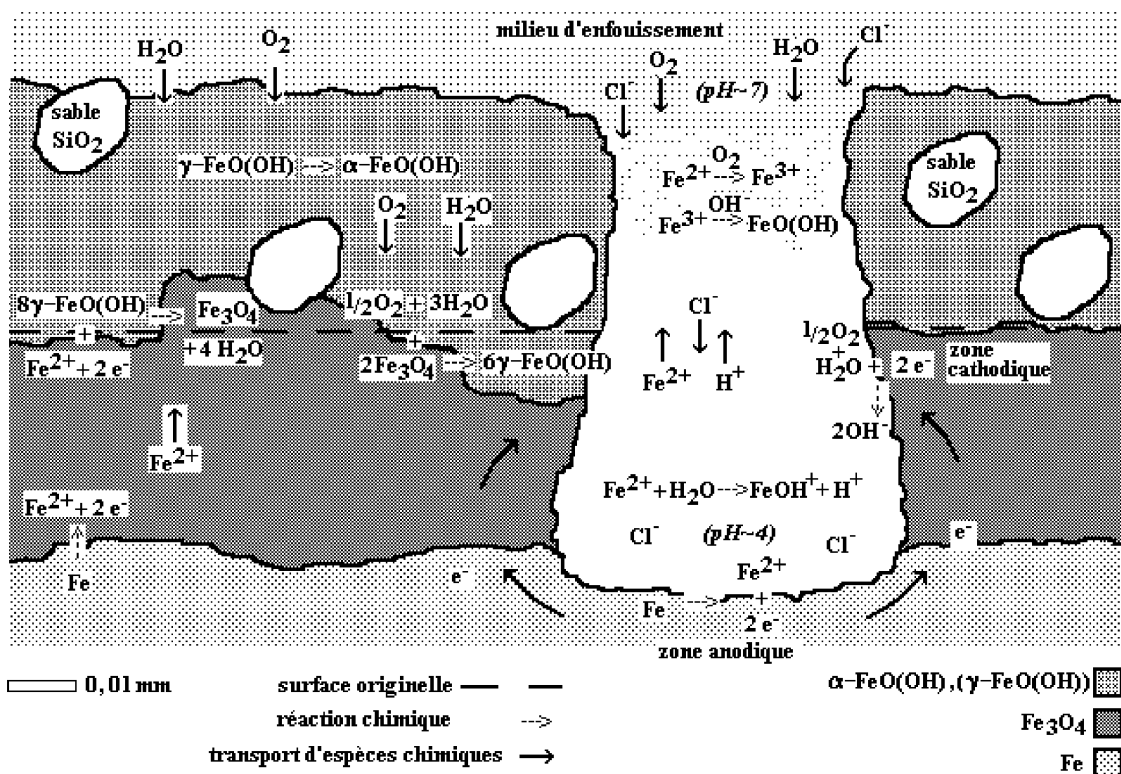


Figure 3.15 Réactions de transformation des produits de corrosion et de dissolution du métal (Bertholon, R. 1995, p 70).

Après la découverte de l'objet, la corrosion active peut conduire à la ruine de l'objet en disloquant les couches de corrosion qui "supportent" la surface originelle (Figure 3.16).

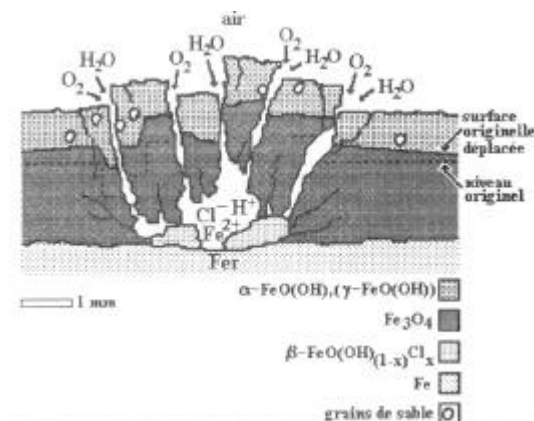


Figure 3.16 Corrosion active du fer et dislocation des produits de corrosion "supportant" la surface originelle (Bertholon, R. 1995, p 69).

Dans le cas d'un canon médiéval en fer forgé provenant d'un milieu marin, les renforts des frettes avaient subi une corrosion sévère et le traitement par électrolyse n'a pas permis leur bonne conservation (Bertholon, R. et al. 1989, p 12). Non mentionnée dans la publication, la connaissance de la forme de ces frettes a été obtenue par moulage de la gangue nettoyée des restes de produits de corrosion.

Tout en plaçant les problèmes liés à la surface originelle au centre de leur réflexion, C.Relier et R.Bertholon ont développé une approche différente de celle de J.M.Cronyn. Moins détaillée sur les

manifestations de la surface originelle, leur présentation cherche à montrer l'évolution de la surface de l'objet et ses conséquences archéologiques. L'originalité de leur approche consiste à envisager la surface comme une limite, contrairement à tous les auteurs précédents qui considèrent la surface comme une couche. Ceci leur permet de dissocier les notions de surface originelle et de forme originelle et les autorise à aborder les problèmes de déformation de la surface originelle.

3.1.d K.Herold (1990)

Karl Herold, conservateur-restaurateur à Vienne (Autriche), a publié également un manuel de conservation des objets archéologiques en 1990 (Herold, K. 1990).

Dans le cas de l'argent, K.Herold précise que la surface d'origine est encore présente dans les couches de chlorures d'argent mais sans préciser comment la localiser : *"Der Silberfund kann schon derart stark in Chloridsilber umgesetzt sein, sodaß sich bei einer radikalen Entfernung Oberflächen aussehen und auch Form des Fundes bis zur völligen Unbrauchbarkeit verändern. Es bleibt nur mehr der "gesunde Metallkern" über, Oberflächendetails, die zuerst noch in der Korrosionsschicht erhalten waren, sind, da diese aufgelöst wurde, verschwunden."* (Herold, K. 1990, p 40).

Traduction proposée : *"L'objet en argent peut être tellement transformé en chlorures d'argent que par leur élimination radicale, l'aspect de surface et la forme de l'objet sont tout à fait inutilisables. Il ne reste plus que le "noyau de métal sain" sur lequel les détails de la surface qui étaient encore conservés dans la couche de corrosion ont disparu puisqu'elle a été dissoute."*

K.Herold propose de mesurer la densité de l'objet afin d'avoir une indication sur le degré de minéralisation vu que la densité de l'argent (10,5) est d'environ deux fois celle du chlorure d'argent (5,5). Il conseille de ne pas éliminer les chlorures d'argent si la densité de l'objet s'approche de celle du chlorure d'argent mais ne donne pas d'indications précises sur la manière de localiser la surface d'origine.

Pour les alliages argent-cuivre, il rapporte la forte teneur en sels de cuivre des couches de corrosion (Herold, K. 1990, p 38).

Quant aux alliages de cuivre, une patine noble conserve tous les détails de la surface : *"Bildet sich dabei eine emailartige, grüne Auflage, spricht man von einer Edelpatina. Auf Grund ihrer langsamen Entstehung gibt sie alle Einzelheiten, die auf der ursprünglichen Metalloberfläche vorhanden waren, wieder. Sie verdeckt oder überwuchert weder feinere Oberflächendetails, noch verunstaltet sie die Form des Metallgegenstandes."* (Herold, K. 1990, p 53).

Traduction proposée : *"S'il se forme une couche verte ressemblant à l'émail, on parle d'une patine noble. En raison de sa lente formation, elle rend tous les détails qui étaient visibles à la surface originale du métal. Elle ne cache ou recouvre ni les plus fins détails de la surface, ni ne défigure la forme de l'objet métallique."*

Lorsque la corrosion recouvre les détails de la surface, K.Herold recommande d'éliminer mécaniquement progressivement les produits de corrosion jusqu'à retrouver la surface et notamment de niveler les verrues de corrosion (*warzenförmige Korrosion*) mais là encore aucune indication n'est donnée sur la conduite de cette opération (Herold, K. 1990, p 56-57).

Dans le cas du fer, K.Herold met en garde contre les procédés chimiques et électrochimiques qui conduisent à révéler un noyau métallique qui ne conserve pas la forme de l'objet si la corrosion a été profonde (Herold, K. 1990, p 73 et suivantes). Il recommande l'usage de la radiographie X, l'emploi de la technique de plasma basse-pression et les procédés mécaniques sans décrire la nature des couches à mettre au jour. Le nettoyage d'un poignard damasquiné s'est fait en suivant le décor d'incrustations qui constitue bien évidemment le repère important (Herold, K. 1990, p 194).

Dans le cas du plomb, les carbonates de plomb peuvent être mous ou pulvérulents. Dans le premier cas, ils peuvent conserver la forme de l'objet (Herold, K. 1990, p 38). D'après K.Herold, la forme de l'objet est conservée dans la couche de carbonate de plomb qu'il ne faut donc généralement pas éliminer lors du nettoyage mais il n'indique pas comment repérer la surface d'origine (Herold, K. 1990, p 44).

K.Herold présente en annexes des travaux de nettoyage en cours où l'on distingue très clairement la surface d'origine notamment sur des monnaies (Figure 3.17).



Figure 3.17 Exemple de nettoyage jusqu'à la surface d'origine. A gauche et au centre : monnaies en bronze. A droite : décor de damasquinure de laiton sur un fourreau de poignard en fer. Provenance : Carnuntum, Canabae, époque romaine (Herold, K. 1990, p 168, 170 et 194).

L'ouvrage de K.Herold est révélateur d'une pratique achevée - les travaux présentés en témoignent - mais d'une absence de description précise des stratigraphies de corrosion observées et des indices sur lesquelles sont basés ces travaux. Par ailleurs, l'auteur n'hésite pas à fournir des explications complémentaires (toutefois limitées en raison de la taille de l'ouvrage) sur d'autres aspects, par exemple les principes chimiques de l'emploi des complexants. Le problème de la localisation de la surface d'origine est connu de l'auteur mais n'est pas ici présenté au lecteur, malgré le but pédagogique avoué de ce manuel sur la conservation des objets archéologiques.

3.1.e O'Connor (1992)

Sonia O'Connor est restauratrice au York Archaeological Trust (Royaume-Uni) et a conduit les restaurations de nombreux objets métalliques dont le casque saxon trouvé sur le site de Coppergate. Bibliographie consultée : (O'Connor, S. 1992a), (O'Connor, S. 1992b).

S.O'Connor indique que dans de nombreux cas, la forme et les détails de la surface peuvent être plus ou moins préservés à l'interface entre la couche de corrosion externe et la corrosion de substitution située dessous : *"Typically, however, the shape and surface detail were preserved, to a greater or lesser extent, at the interface of the external corrosion crust and the replacement corrosion beneath, which formed as the iron core of the object was depleted."* (O'Connor, S. 1992a).

S.O'Connor emploie le mot *"crust"* pour désigner les couches de corrosion externes et donc visibles. Les propriétés physiques de ces couches considérées sont la couleur, l'épaisseur, la dureté et la texture et aussi la densité et l'homogénéité. A cela s'ajoute la facilité avec laquelle il est possible de les distinguer et de les éliminer afin de révéler les restes sous-jacents de l'objet. *"crust"* semble donc désigner aussi les couches de corrosion situées au-dessus de la surface d'origine (O'Connor, S. 1992a).

Sonia O'Connor qualifie les couches de corrosion selon leur position par rapport à la surface d'origine :

- Au-dessus : *"external corrosion crust"* ;
- Au-dessous : *"replacement corrosion"*.

La surface peut être déformée ou détruite par une corrosion déformante ; S.O'Connor emploie le terme de *"disruptive corrosion"* indiquant une rupture violente dans la continuité de la surface, un éclatement de la surface. Cette corrosion peut s'être produite avant ou pendant l'enfouissement. Elle emploie également le terme de *"obscuring corrosion"* qui établit une relation avec les conséquences de la corrosion sur le plan archéologique (O'Connor, S. 1992a).

Plusieurs structures de corrosion sont mentionnées qui peuvent se retrouver sur un même objet et sont parfois visibles sur les radiographies X :

- La couche de surface est une fine peau sur le métal subsistant ;
- La couche de corrosion pénètre profondément et régulièrement dans le métal ;
- La corrosion provoque des cratères "*pitting*" ;
- La corrosion conduit à une délamination "*lamination*".

Dans le cas des objets en fer de Coppergate provenant d'un milieu gorgé d'eau, les couches internes sont constituées de magnétite dense et homogène et dans le meilleur des cas, cette couche reproduit très finement les détails de la surface d'origine : "*this replacement corrosion was often a very dense and homogeneous material such as black magnetite and at its best this layer faithfully reproduced the finest detail of the original surfaces, for example the grinding marks, just visible to the naked eye, on the blade of the knives.*" (O'Connor, S. 1992a).

La couche de magnétite est donc considérée comme un bon indice de la surface d'origine. Dans l'exemple donné, la surface d'origine est d'ailleurs identifiée à partir de traces qui sont après interprétées comme des traces d'affûtage. Plus loin, en mentionnant les techniques de nettoyage mécanique employées, elle rappelle que les traces d'affûtage du couteau ont été découvertes à l'aide d'un scalpel, après un premier nettoyage par micro sablage, grâce à un clivage (Figure 3.18).



Figure 3.18 Traces de polissage ou d'affûtage sur une fine couche de magnétite d'un couteau provenant du site de Coppergate (O'Connor, S. 1992a).

Les couches de corrosion externe "*corrosion crust*" contiennent des informations importantes sur les objets : restes organiques. Les traces de cuivre retrouvées dans les rainures d'une lime montrent aussi l'utilisation de cet outil. A propos de la conservation de la structure des matériaux organiques ou de leur contour par les produits de corrosion, S.O'Connor emploie le terme de "*mineral replacement*" ou "*mineralisation*".

S.O'Connor remarque que la conservation de la surface d'origine est parfois meilleure dans le cas d'objets complètement corrodés que lorsqu'un noyau métallique important subsiste encore : "*Even the most finely preserved objects sometimes had little or no iron core surviving. Conversely, objects with substantial iron cores did not necessarily have well preserved surface detail.*".

Ceci rejoint une remarque que nous avons faite à propos d'objets en fer complètement minéralisés provenant de Jerash où les plus volumineux avaient des couches de corrosion très denses et profondément fissurées alors que les plus fins présentaient des couches de corrosion internes très pulvérulentes mais peu fissurées et où la surface d'origine était bien conservée. Ce point soulève plusieurs questions. La surface d'origine serait-elle mieux conservée lorsque la corrosion est conduite rapidement à son terme ? La poursuite d'une corrosion sur un plus long laps de temps modifie-t-elle les arrangements de surface produits initialement ?

La radiographie X permet de déterminer le contour général d'un objet (O'Connor, S. 1992a). Mais lorsqu'il est impossible de le déterminer ainsi, l'élimination de la corrosion externe permet de révéler ce qui reste

de la morphologie de l'objet définie par la surface d'origine : *"Where the radiographs left questions unanswered, the only solution was to remove the obscuring external corrosion to reveal what remained of the original surface morphology of the object."* (O'Connor, S. 1992a). Lors du nettoyage, la radiographie n'est pas utilisée pour déterminer la forme précise d'un objet ou les détails de surface. Cette opération s'effectue grâce à l'observation des variations dans la corrosion : *"The X-radiographs (...) were not used to determine the final shape or surface detail. This could only be achieved by the observation of changes in the corrosion which characterised the interface between the external and replacement corrosion, whose identification is really possible only after training and with experience."*

Dans le cas du casque de Coppergate en fer et bronze, la couche supportant la surface d'origine (*"replacement corrosion"*) est constituée de sidérite (analyse par diffraction X), un carbonate de fer dense et ici noir. La couche de corrosion externe (*"crust"*) consiste en un mélange de produits de corrosion du fer et d'argile ; elle est irrégulière et éparse (*"patchy"*) (O'Connor, S. 1992b).

Sur l'une des paragnatides, la profondeur de la corrosion sur le fer est très variable mais les détails de la surface subsistent grâce à la couche de *"replacement corrosion"* : *"The X-radiograph of this feature showed that to one side of this line a solid core of iron survived whilst beneath it and to the other side of it no metal survived at all, even though the surface detail was clearly preserved by the replacement corrosion."* L'auteur ajoute que la cause de cette corrosion très différente sur la même pièce n'est pas établie mais la précision sur la localisation de la partie très corrodée, située entre la tôle du casque et un couvre-nuque de maille laisse à penser que la corrosion par aération différentielle pourrait avoir joué un rôle (même dans ce milieu pauvre en oxygène) (O'Connor, S. 1992b, p 917).

Sur les parties en cuivre, S.O'Connor note qu'il n'y a parfois ni *"replacement corrosion"*, ni *"crust"* mais que la surface du métal est finement et profondément attaquée et laisse voir une structure métallurgique.

S.O'Connor insiste sur l'importance de localiser la surface d'origine : *"It was of paramount importance to be able to distinguish between, and control exactly, the deposits being removed from the helmet because more than one metal was involved and the original surface detail of the iron cap was preserved within the layers of corrosion, not on the surface of the surviving metal."* (O'Connor, S. 1992b, p 920). La couche de sidérite conserve des détails jugés très fins de la surface d'origine. Le nettoyage des parties en fer de ce casque a pu se faire grâce à un clivage se produisant entre la couche de sidérite et les couches (très fines) de corrosion externe : *"The dense black replacement corrosion had faithfully reproduced, as a cast, not only the size and shape of the iron plates but, remarkably, even the finest of lines relating to the fabrication and use of the helmet. (...) The scalpel was then used to cleave the corrosion crust away at its interface with the replacement corrosion."* Dans les zones très corrodées, la couche de corrosion externe était trop dure, et l'objet trop fragile, pour employer le scalpel. Aussi, le nettoyage a-t-il pu se poursuivre par micro sablage ; la surface à dégager étant repérée par des différences de couleur et de texture : *"...the surface of the replacement corrosion could only be identified by a change of texture and colour in the corrosion layers when it was reached."* Les zones ainsi dégagées sont plus mates et plus floues (moins précises) que lors d'un dégagement au scalpel.

La corrosion de cet ensemble casque et couvre-nuque de maille était souvent très limitée, suffisamment faible pour autoriser en fin de traitement le déploiement complet du couvre-nuque, auparavant replié et corrodé dans cette position à l'intérieur du casque. S.O'Connor conclut en rappelant que le travail réalisé sous loupe binoculaire en adaptant les techniques de nettoyage aux caractéristiques des couches de corrosion a permis l'identification des détails de la surface comme par exemple de fines rayures interprétées comme des traces de limage (O'Connor, S. 1992b, p 935 et 1044).

Cet exemple de traitement présenté par S.O'Connor est exemplaire dans le sens où le niveau de surface recherché lors de l'intervention de nettoyage est argumenté et justifié sur la base d'indices présents au sein des couches de corrosion. La lecture comparative de ce compte-rendu et de l'excellent article de R.M.Organ sur le traitement de la lyre en argent d'Ur en 1965 montre une même exigence des auteurs mais une présentation plus claire du problème de la surface d'origine. Elle révèle

aussi une progression relativement limitée des moyens de localisation de la surface d'origine en une génération.

3.1.f P.Heinrich, H.Fendel (1994)

Peter Heinrich a publié un ouvrage collectif de conservation-restauration des objets métalliques en 1994. Bien que ne traitant pas seulement des métaux archéologiques, plusieurs articles concernent ce domaine mais aucun n'évoque en détail la surface d'origine (Heinrich, P. 1994).

Heinrich Fendel publie dans ce livre un article très détaillé sur les techniques de nettoyage et de polissage mécanique. Dans l'introduction, il rappelle que le nettoyage est une intervention délicate en raison du risque de disparition des informations : *"Die mechanische Ablösung korrosiver Ablagerungen stellt bei der Restaurierung von Metallobjekten einen erheblichen Eingriff dar. Die Gefahr der Beeinträchtigung des ursprünglichen oder korrosionsbedingten Reliefs der originalen Oberfläche ist extrem hoch. Durch die Kombination verschiedener mechanischer Freilegungsmethoden können aber, selbst bei komplizierten Befunden, präzise Ergebnisse erzielt werden (Abb. 1-2, 3 Farbtafel S. 102, 4). Neben einem hohen Maß an Erfahrung sind hierzu umfassende Materialkenntnisse hinsichtlich des zu bearbeitenden Objekts wie auch der verwendeten Arbeitsmittel erforderlich."* (Fendel, H. 1994, p 106).

Traduction proposée : *"L'élimination mécanique des dépôts corrosifs représente une intervention très importante de la restauration des objets métalliques. Le risque d'endommagement des détails de la surface originale qu'ils soient originaux ou dus à la corrosion, est très élevé. Par leur combinaison, différentes méthodes de nettoyage mécanique peuvent conduire à des résultats précis même dans le cas de situations compliquées. Conjointement à une grande expérience, des connaissances générales du matériel sont nécessaires tant vis à vis des objets traités que des techniques employées."*

Il précise que son propos n'aborde pas le choix de la surface à nettoyer mais les techniques utilisées. Mais il émet une remarque générale au sujet de la localisation de la surface d'origine que nous avons citée en introduction de ce mémoire : *"Jeder Restaurator wird bei der mechanischen Bearbeitung von Korrosionsprodukten im Laufe der Jahre seine "eigene" Methode entwickeln, die vor allem auf persönlichen Erfahrungswerten basiert. Es soll daher hier nicht der Versuch unternommen werden, detaillierte Bearbeitungsrezepte für verschiedene Metalle zu erläutern. Auch wäre die Erarbeitung einer exakten und trotzdem allgemein gültigen Definition der "originalen Oberfläche" bzw. einer diese Oberfläche widerspiegelnde Ebene wohl eher ein aussichtsloses Unterfangen. Die Meinungen über die Notwendigkeit einer vollständigen Oberflächenfreilegung sind zudem sehr unterschiedlich."* (Fendel, H. 1994, p 106).

Traduction proposée : *"Chaque restaurateur développera, lors du traitement mécanique des produits de corrosion au long des années, sa "propre" méthode qui se base avant tout sur des valeurs empiriques personnelles. Ainsi il ne sera pas tenté ici d'expliquer les recettes détaillées de traitement pour les différents métaux. L'élaboration d'une définition exacte, bien que généralement valable, de la "surface d'origine" ou d'un niveau reflétant cette surface serait probablement une entreprise audacieuse et plutôt vaine. En outre, les opinions sur la nécessité d'une complète mise à nu de la surface sont très diverses."*

Le problème de la surface d'origine est ainsi relié essentiellement à l'expérience personnelle du restaurateur ; H.Fendel n'envisage pas la possibilité d'une définition générale. Mais l'on peut aussi interpréter sa remarque comme un souhait très prudent.

Mais il associe ensuite le choix de la surface à nettoyer avec la définition de cette même surface : le nettoyage est donc conduit jusqu'à la surface d'origine bien que l'on n'en connaisse pas de définition.

Car dans son article, H.Fendel fait souvent référence à la surface d'origine et fournit d'ailleurs quelques illustrations comme la coupe transversale du corps d'une fibule en fer (Figure 3.19). Il mentionne même le problème du déplacement de la surface d'origine qui ne se retrouve plus à son niveau d'origine (*originale Ebene*).

Lorsqu'il évoque le nettoyage par ultrasons, il indique que cette technique permet de discriminer les produits de corrosion et autres dépôts d'une surface métallique d'origine (*originalen Metalloberfläche*) (Fendel, H. 1994, p 122).

Le nettoyage employant le stylo à ultra-sons s'est aussi révélé utile pour dégager la surface d'origine d'un chaudron en bronze d'époque romaine : des traces d'usinage ont pu être mises à jour mais H.Fendel ne précise pas la situation stratigraphique de ces détails (Fendel, H. 1994, p 124). Mais plus loin, il évoque une "ligne de séparation" au sein des couches de corrosion pour expliquer ce phénomène : *"Überall dort, wo der Verlauf der originalen Oberfläche durch relativ intakte »Trennlinien«, wie z.B. eine Vergoldung bei Eisenobjekten oder eine dünne Oxidschicht bei durchkorrodierten Bronzen, gekennzeichnet ist, verspricht die Anwendung eines Fasserhammers Erfolg."* (Fendel, H. 1994, p 125).

Traduction proposée : *"Partout où le tracé de la surface d'origine est caractérisé par les "lignes de séparation" relativement intactes, comme par exemple une dorure sur des objets de fer ou une couche d'oxyde mince au sein de bronzes complètement corrodés, l'emploi d'un burin de graveur est efficace."* H.Fendel rappelle indirectement que la ligne de séparation correspond à la surface d'origine.

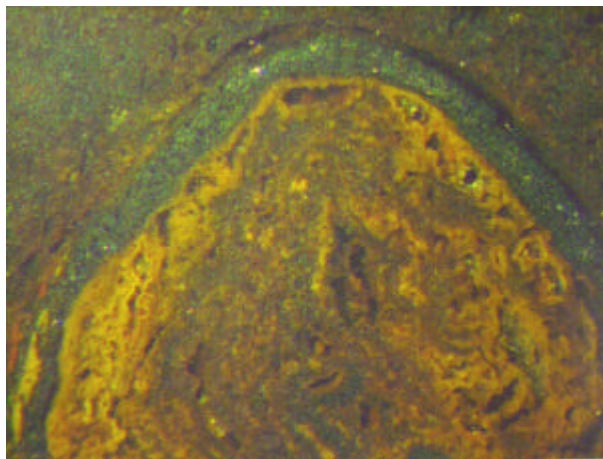


Figure 3.19 Coupe transversale de l'aiguille d'une fibule en fer de l'époque impériale (romaine) provenant de Hildesheim (Allemagne). La matière est complètement corrodée et ne possède plus aucun noyau métallique. La surface d'origine (ligne sombre) ne se trouve plus sur le niveau d'origine. Cependant son tracé actuel est clairement déterminable (x 64) (Fendel, H. 1994, p 102).

Dans un article du même ouvrage sur les mécanismes de corrosion des métaux, Wilhelm P.Bauer considère que le problème de la corrosion des métaux anciens est différent de ceux des métaux industriels mais il ne fait aucune allusion au problème de la surface d'origine (Bauer, W.P. 1994).

Toujours dans le même livre, C.Eckmann et Jörg T.Elmer indiquent que la surface est plus facile à mettre au jour après la réduction dans un plasma par la diminution de résistance de la concrétion (*Agglomeratkruste*) mais ils ne précisent pas où se trouve l'interface : *"Durch die Plasmabehandlung kommt es zu einer deutlichen Verminderung des Zeitaufwandes bei der Restaurierung. Gerade bei der Behandlung fundfrischer Objekte wird dies in besonderem Maße deutlich. War es bisher notwendig, die Agglomeratkruste mit Korund oder Diamantschleifkörpern bzw. durch Sandstrahlen zu bearbeiten, ist jetzt das Freilegen der originalen Oberfläche - in zahlreichen Fällen nur mit Hilfe von Skalpell - sehr viel einfacher. Dabei konnten feinste Details, Verzierungen und Bearbeitungsspuren freigelegt werden."* (Eckmann, C. et Elmer, J.T. 1994, p 142).

Traduction proposée : *"Grâce au traitement au plasma, on obtient une nette diminution de la durée des traitements de la restauration. C'est tout particulièrement le cas des objets découverts récemment en fouille. S'il était jusqu'ici nécessaire de travailler la concrétion avec des outils*

abrasifs au diamant, au corindon ou par le sablage, la mise au jour de la surface d'origine est maintenant beaucoup plus simple - seulement à l'aide de scalpels dans de nombreux cas. Avec cela, les plus fins détails, décors et traces d'usinage peuvent être mis au jour."

Ils font également allusion au traitement d'un objet en argent profondément corrodé en indiquant qu'il est possible de dégager la surface d'origine et même de restituer son éclat (il faut probablement comprendre "l'obtention d'un éclat sur une surface métallique située au niveau de la surface d'origine") mais ils ne signalent pas non plus où est localisée la surface d'origine (Eckmann, C. et Elmer, J.T. 1994, p 145).

De même lorsque Ernst-Ludwig Richter et Katharina Schmidt-Ott décrivent l'argent profondément corrodé dans le sol, ils précisent que la couche de chlorure d'argent recouvre l'objet et masque sa forme (Richter, E.-L. et Schmidt-Ott, K. 1994, p 184). Ils rappellent fort à propos que le traitement de tels objets est aussi un compromis visant à respecter les informations sur les détails de surface, la forme, la fonction et le matériau ainsi que la perception esthétique mais ils ne citent pas la surface d'origine à cette occasion.

On constate ainsi dans ce livre collectif de P.Heinrich intitulé "La restauration du métal" que l'intégration du problème de la conservation de la surface d'origine dans les choix ou les résultats des traitements apparaît pour le moins problématique.

3.1.g Marabelli (1995)

Maurizio Marabelli, chimiste à l'Istituto Centrale del Restauro de Rome (Italie), publia un manuel de conservation des objets métalliques en 1995 (Marabelli, M. 1995).

Dans ce livre, les techniques de nettoyage sont relativement peu développées par rapport au problème de la stabilisation de la corrosion.

Le terme employé est "superficie originaria" et non "superficie originale". L'adjectif italien "originario" a le même sens restreint que "originel" en français. La langue italienne connaît en effet la même distinction que la langue française entre "originel" et "original" ; la signification de ce dernier est plus étendue.

Lorsqu'il présente la méthode d'examen, il précise les objectifs de l'essai de nettoyage : *"Le prove di pulitura meccanica a vari livelli e in profondità hanno lo scopo di esplorare la sequenza stratigrafica dei sedimenti e dei prodotti di corrosione, nonché di verificare penetrazione ed estensione dei processi corrosivi. Nel caso di metalli archaeologici tale esplorazione ha anche lo scopo di mettere in evidenza i segni eventuali di una qualificazione superficiale e di identificare, se possibile, il livello limite della pulitura."* (Marabelli, M. 1995, p 11).

Traduction proposée : *"L'essai de nettoyage mécanique à différents niveaux et profondeurs a pour but d'explorer la stratigraphie des sédiments et des produits de corrosion, ainsi que de vérifier la pénétration et l'extension de la corrosion. Dans le cas des objets archéologiques, un tel examen a aussi pour but de mettre en évidence les signes éventuels d'une "qualificazione superficiale" (qualification superficielle) et d'identifier si possible le niveau limite de nettoyage."*

Il fait ici directement allusion à une surface particulière dans le cas des objets archéologiques ; *"qualificazione superficiale"* (qualification superficielle). Mais le tableau, tiré d'une publication précédente de 1993 et qui montre les examens préliminaires à un traitement, n'inclut pas cette rubrique. La définition du nettoyage des métaux tant archéologiques qu'historiques n'évoque pas la présence d'une surface d'origine, ni la définition des critères de nettoyage qui semblent concerner davantage la statuaire que les objets archéologiques (Marabelli, M. 1995, p 17 à 28).

La surface d'origine n'est mentionnée que dans le cas des objets archéologiques.

Le nettoyage des bronzes archéologiques présente des difficultés importantes liées à la définition de la surface à nettoyer : *"I bronzi archeologici e più in generale le leghe di rame di interesse archeologico costituiscono una classe di manufatti la cui pulitura presenta notevoli difficoltà, a causa non solo di meccanismi di corrosione particolarmente insidiosi e ardui da inibire, ma*

anche per la problematica individuazione del giusto livello di pulitura." (Marabelli, M. 1995, p 32).

Traduction proposée : *"Les bronzes archéologiques et plus généralement les alliages de cuivre de nature archéologique constituent une catégorie d'objets dont le nettoyage présente des difficultés considérables, en raison non seulement du mécanisme de corrosion particulièrement insidieux et difficile à inhiber, mais aussi à cause de la problématique propre à chaque objet du bon niveau de nettoyage."*

M.Marabelli classe les objets en trois groupes selon les pertes de surface et de forme :

1. Perte de la surface ("*perdita della superficie*") ;
2. Perte de la forme ("*la perdita della forma*") ;
3. Pertes de la forme et de la surface ("*la perdita della forma e della superficie*").

Dans le troisième cas qui n'est pas rare, non seulement le volume d'origine a perdu partiellement ou totalement ses contours mais la surface d'origine, souvent riche d'informations différentes (traces de fabrication, traces d'usage), est recouverte d'épaisses concrétions et de produits de corrosion, et peut avoir perdu dans de nombreux cas ces informations par le processus non-uniforme et intense de la corrosion (Marabelli, M. 1995, p 32).

Lorsqu'il aborde le nettoyage des objets en fer, M.Marabelli considère cette intervention très complexe (Marabelli, M. 1995, p48) comme *"une tentative, quand cela est possible, de retrouver le volume "probable" de fabrication et le niveau des éventuels décors ou traitements de surface"*. La prudence avec laquelle il aborde ce sujet est extrême.

Lorsqu'il présente les moyens de déterminer les objectifs du nettoyage, il cite l'examen des couches de corrosion, la radiographie X et les mesures de densité. Puis dans le commentaire très court (une page) qui suit, il n'évoque que la radiographie X et juge les mesures de densité de Watkinson intéressantes.

Aucun commentaire précis n'est fait sur la nature des couches de corrosion. La radiographie X est illustrée par l'image radiographique d'une épée en fer dans un fourreau comportant du cuivre et de l'argent ; il n'est pas possible de voir le moindre indice de localisation de la surface d'origine sur la partie en fer.

Malgré ces imprécisions, on peut constater que le problème de la surface d'origine est tout de même évoqué, ce qui représente une évolution importante.

3.1.h H.Meyer-Roudet, F.Dussère (1999)

Dans un ouvrage collectif édité par H.Meyer-Roudet et F.Dussère du laboratoire du Musée Archéologique du Val d'Oise (France) (Meyer-Roudet, H. 1999, p54), une définition de la surface d'origine est proposée : *"celle que l'artisan de l'époque a mise en forme, celle qui était en contact avec la main de l'utilisateur."* (Meyer-Roudet, H. 1999, p92). Cette définition est peu précise puisque la surface définie par le travail de l'artisan peut être différente de celle laissée par l'utilisateur.

Le glossaire reprend la définition de la surface originelle donnée dans le manuel édité par M.C.Berducou (Berducou, M.C. 1990) mais dans le reste de l'ouvrage est également employé "surface d'origine".

La localisation est effectuée d'après l'examen des couches de corrosion : *"Pour localiser cette surface, que doit-on garder et que doit-on éliminer ? Ces choix, avant toute intervention, doivent être le fait d'une personne formée à reconnaître et à discerner les différents matériaux, qu'ils soient organiques (tissus, bois, cuir) témoins de l'objet lui-même et de son environnement propre dans la terre, ou minéraux (produits de corrosion internes et externes). Ceux-ci enferment la surface à retrouver. Ils sont organisés en couches peu régulières et homogènes, le plus souvent déformées, difficiles à suivre lors du dégagement sans rencontrer géodes, cratères et fissurations. Elles sont cependant discernables à travers certains repères, suivant la cohésion, la porosité et la couleur des produits de corrosion."* (Meyer-Roudet, H. 1999, p 92).

F.Dussère indique que le traitement de réduction dans un plasma des objets en fer permet une séparation des produits de corrosion au niveau de la surface d'origine : *"Les produits de corrosion réduits en hématite et magnétite sont devenus pulvérulents et friables, se distinguant de la surface originelle de laquelle ils s'étaient désolidarisés par simple micro sablage à faible pression."* (Meyer-Roudet, H. 1999, p 145). Cette remarque montre que la réduction aurait provoqué une décohésion au niveau de la surface d'origine. Il est alors probable que préexistait une discontinuité dans les produits de corrosion.

La même observation est rapportée par S.Filippakis du laboratoire Demokritos d'Athènes : *"Après 3 à 10 heures de traitement au plasma les objets sont nettoyés plus facilement jusqu'à la surface d'origine par enlèvement mécanique des produits de corrosion friabilisés. La couleur finale des objets est celle de la magnétite noire."* (Meyer-Roudet, H. 1999, p 154).

Dans ces deux cas, la surface d'origine est supposée être localisée au niveau de cette décohésion, en raison même de ce phénomène. Il resterait donc à montrer que le lieu de cette décohésion correspond effectivement à la surface d'origine.

Dans cet ouvrage, C.Volfovsky ne parle pas spécifiquement de la surface d'origine mais elle est mentionnée dans la légende de l'image d'une fracture d'une pince de forgeron en fer : elle est localisée à la limite d'une couche grise (Meyer-Roudet, H. 1999, p 44).

M.Pernot montre une coupe métallographique d'un torque en bronze sur laquelle *"la surface d'origine apparaît très clairement, permettant de visualiser l'importance de la corrosion et de mesurer précisément l'épaisseur du métal."* (Meyer-Roudet, H. 1999, p 66). La surface d'origine apparaît ici comme une couche de faible épaisseur ayant un profil rectiligne au-dessus d'une zone de corrosion présentant une structure dendritique pseudomorphe.

3.1.i Varia (après 1985)

Le problème de la surface d'origine est fréquemment évoqué dans les articles récents. Nous en citons ici seulement quelques exemples.

C.Sease

Catherine Sease, conservateur-restaurateur, a dirigé la Division de conservation du Field Museum de Chicago (USA). Elle a longtemps travaillé sur les sites de fouilles et a publié un manuel sur la conservation *in-situ* destiné aux archéologues en 1987 (Sease, C. 1987a). C'est l'un des rares manuels américains sur le sujet. Bibliographie consultée : (Sease, C. 1987b), (Sease, C. 1987a), (Sease, C. 1994), (Sease, C. 1996).

Dans l'introduction, elle avertit de ne pas chercher à nettoyer les métaux sur le chantier sans bénéficier d'un conservateur-restaurateur spécialisé : *"The removal of corrosion products can be a difficult process and should be undertaken only by a trained conservator."* (Sease, C. 1987a, p34). Elle explique que non seulement la corrosion conserve les détails de surface mais également les traces de matériaux organiques minéralisés : *"Injudicious cleaning, as well, can easily damage and destroy not only surface detail, but organic, and environmental evidence preserved by or in the corrosion."*

Les mêmes précautions sont répétées lors du traitement des monnaies, des alliages cuivreux, des alliages d'or, du fer, du plomb et de l'argent (Sease, C. 1987a, p 65, 68, 75, 78, 83, 102,).

Dans le cas des monnaies, C.Sease emploie le mot de "original surface" sans préciser comment l'identifier : *"If a good, sound, original surface can be seen, some superficial cleaning can be attempted with a stiff, but soft, brush."* (Sease, C. 1987a, p 65). Pour le fer, C.Sease indique que la corrosion a conduit le plus souvent à une déformation de la forme d'origine (original shape) sans préciser cette notion (Sease, C. 1987a, p 78). En ce qui concerne le plomb, C.Sease indique que les inscriptions peuvent se retrouver au sein des produits de corrosion (Sease, C. 1987a, p 83).

S.Watkins

L'examen des armes en fer provenant d'une tombe celtique de Guernesey (UK) indique que la surface d'origine était localisée sur une couche dense de couleur brun sombre. Analysée par diffraction X, cette couche est composée de goethite et de magnétite pour l'épée auxquels venait s'ajouter la lépidocrocite pour le fourreau. Les produits de corrosion brun orangé des matériaux organiques minéralisés sont composés seulement de goethite (Watkins, S. et Cameron, E. 1987).

A.Bergeron, F.Rémillard

Dans une publication consacrée à la conservation sur le chantier de fouille, André Bergeron et France Rémillard du Centre de Conservation du Québec mettent en garde les archéologues contre l'élimination hâtive des couches de corrosion qui déforment les objets car elle *"dissimule parfois des renseignements utiles à l'interprétation et à l'analyse. Ainsi la surface des objets métalliques de même que leur décor s'inscrivent parfois dans la couche de corrosion."* (Bergeron, A. et Rémillard, F. 1991, p 30).

B.Derion, V. Langlet-Marzloff, P.Pliska

Dans un catalogue d'une exposition consacré à la conservation-restauration des objets archéologiques tenue au Musée d'Aquitaine à Bordeaux, Brigitte Derion emploie les termes de "surface primitive" et de "surface originelle" (Derion, B. 1995, p 42, 86).

Lors d'une autre exposition consacrée au même thème à Vienne (France), V.Langlet-Marzloff, emploie le terme de "surface d'origine" à propos d'une statuette en argent corrodé présentant des oxydes, sulfures et chlorures d'argent (pas d'analyse indiquée). La couche de chlorures d'argent (argent corné) était adhérente mais il n'est pas précisé la position de la surface d'origine parmi ces produits de corrosion (L'usure du temps 1998, p 33, 35). Le problème de la localisation de la surface d'origine au sein de la corrosion n'est pas évoqué dans un encadré consacré au nettoyage ni dans celui sur la corrosion rédigé par Patrick Pliska. Pour un groupe de statuettes en bronze, ces auteurs indiquent que la surface d'origine était proche de la surface visible et ponctuée de boursouflures, fissures et piqûres (L'usure du temps 1998, p 91).

On remarque que la localisation de la surface d'origine n'a pas été évoquée dans le cadre de ces expositions destinées à présenter les démarches et techniques de conservation-restauration au public (Derion, B. 1995; L'usure du temps 1998). Il apparaît pourtant que la localisation de la surface d'origine parmi les couches de corrosion et le choix éventuel de son dégagement permet d'expliquer au public les aspects de surface diversement colorés des objets. Les surfaces d'objets en bronze peuvent être rouges, vertes, bleues, noires et qui plus est, parfois peu homogène sur un même objet. Le public peut avoir des difficultés à comprendre les raisons de cette situation. En revanche, les auteurs n'hésitent pas à mentionner le problème important mais aussi un peu abstrait (au moins pour le public qui visite temporairement l'exposition) de la corrosion active due à la présence de chlorures. Il y a ici un choix à nos yeux révélateur d'une difficulté des restaurateurs à expliquer cette facette (très visible) de leur démarche.

3. 2 Une spécialisation des études de corrosion

3.2.a D.A.Scott (1983-2000)

David A. Scott suit des études de chimie puis de conservation en archéologie à l'Institut d'archéologie de Londres (Royaume-Uni) avant de se consacrer à l'enseignement et à l'étude sur les techniques de fabrication des métaux anciens à la Smithsonian Institution puis au Getty Conservation Institute (USA). Il a publié un manuel sur ce domaine en 1991 (Scott, D.A. 1991a). Il s'est également intéressé aux mécanismes de corrosion des métaux et a contribué à poser une terminologie.

Bibliographie consultée : (Scott, D.A. 1986) , (Scott, D.A. 1991a), (Scott, D.A. 1983b), (Scott, D.A. 1983a), (Scott, D.A. 1985), (Scott, D.A. et Seeley, N.J. 1987), (Fabrizi, M. et Scott, D. 1987), (Scott, D.A. 1991b), (Scott, D.A. 1990), (Scott, D.A. 1996), (Scott, D.A. 1997), (Scott, D.A. 1994), (Scott, D.A. 2000).

Microstructures de corrosion

Dans sa brève présentation des microstructures corrodées (*corroded microstructures*), il présente une vision synthétique de la structure d'un métal corrodé et il propose une terminologie à travers quelques schémas même si les termes ne sont pas formellement définis (Scott, D.A. 1991a, p 42 à 47). Ces idées avaient déjà été présentées dans un cours donné en 1984 avec Jim Black et reprise dans un cours de la Smithsonian en 1986 (Scott, D.A. 1986). On retrouve également ces notions dans les cours donnés dans le programme SPC à l'ICCROM dont les notes avaient été rédigées par J.Black (ICCROM 1985) ; dans ces notes de cours figurent des schémas sur la surface d'origine tirés des articles de R.M.Organ et H.Jedrezewska.

En introduction, il constate que la corrosion des métaux anciens est peu connue car aussi peut observée : *"Many books on the subject of corrosion do not discuss the types of structures that occur in ancient metals. Often they are subjected to several different corrosion processes, resulting in a nearly composite material consisting of metallic remnants and mineral alteration products, both within and overlying the original metal volume."* En dépit de sa complexité, la corrosion apporte de précieuses informations : *"Corrosion products may be very informative ; indeed, they may be all that is left of the original object."*

D.A.Scott recommande d'employer le microscope à lumière polarisé lors de l'examen des couches de corrosion avant attaque métallographique afin de percevoir les "vraies" couleurs des couches de corrosion et de distinguer les microstructures et les détails morphologiques des couches. L'observation ne doit pas concerner seulement l'interface entre le métal et les produits de corrosion primaires (*primary corrosion products*) mais les interfaces entre les couches de corrosion de composition et de structure différentes.

Il présente trois situations différentes de conservation de la surface d'origine (Figure 3.20) :

- a. Conservation de la surface d'origine au sein des couches de corrosion conduisant à une conservation de la forme de l'objet ;
- b. Perturbation (ou interruption) de la surface d'origine en raison de la corrosion ;
- c. Conservation de la surface d'origine comme surface visible dans le cas d'une patine.

Son ouvrage traitant de la structure métallurgique des métaux anciens, il porte une attention particulière au phénomène de conservation de cette structure au sein des produits de corrosion. Les produits de corrosion peuvent remplacer de manière pseudomorphe la structure métallurgique ; l'orientation des grains ou dendrites par exemple est conservée dans les produits de corrosion. Ainsi, certaines inclusions ou précipités du métal peuvent également être conservés dans les produits de corrosion comme les inclusions de sulfure de cuivre présentes dans une couche de corrosion (Figure 3.21).

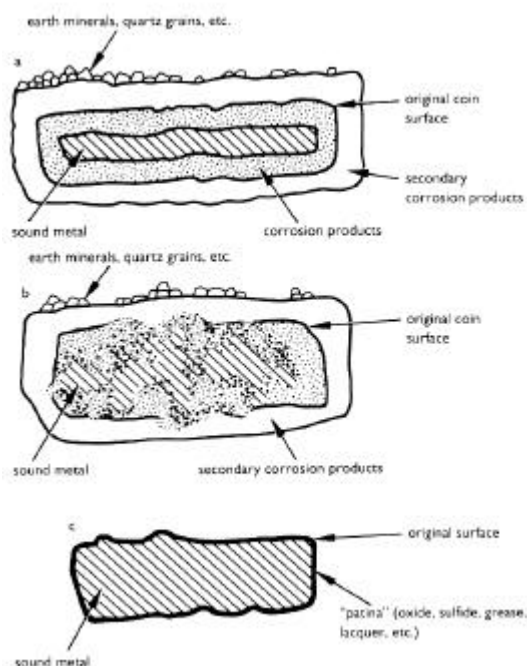


Figure 3.20 Différents cas de conservation des détails de surface en fonction de la corrosion (exemple d'une monnaie) : a. préservation de la forme dans la corrosion, b. perturbation de la surface par la corrosion, c. métal sain avec patine (Scott, D.A. 1991a, p 44).

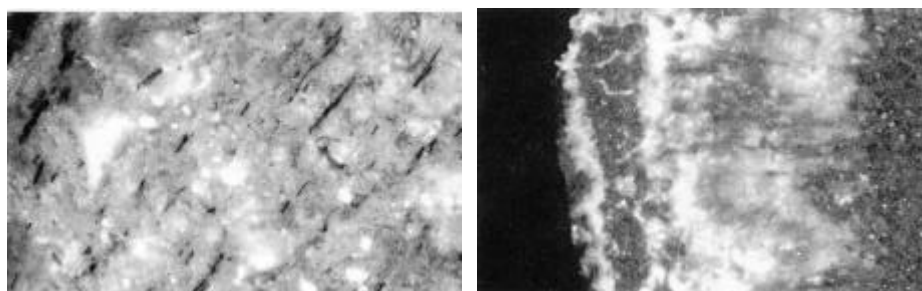


Figure 3.21 A gauche : épingle en bronze complètement corrodée provenant de Palestine. Les zones allongées noires sont des inclusions de sulfure de cuivre conservées en place dans les produits de corrosion. Cela permet d'affirmer que l'objet a été martelé et non coulé et également de situer la surface d'origine au-dessus de cette zone. A droite : disque d'argent complètement minéralisé avec des cristaux radiants de chlorure d'argent et des zones plus sombres contenant du sulfure d'argent. D.A.Scott indique que la forme de l'objet a été conservée avec quelques perturbations (Scott, D.A. 1991a, p 45).

L'explication qu'il propose est basée sur le phénomène de *chemoepitaxy* qui est une forme de croissance épitaxiale (*epitaxial growth*). C'est un processus conduisant à la croissance d'une couche cristalline et régulièrement orientée sur un matériau par une réaction chimique entre le matériau initial et une autre substance (Scott, D.A. 1991a, p43). La cuprite peut être formée sur la surface ou à l'intérieur des grains cristallins par ce processus. De même certaines phases métalliques peuvent être remplacées par des produits de corrosion selon un processus de *pseudomorphic replacement*.

D.A.Scott présente les différents types de corrosion à l'aide de schémas (Figure 3.22). Il indique la localisation de la surface d'origine dans certains types de corrosion.

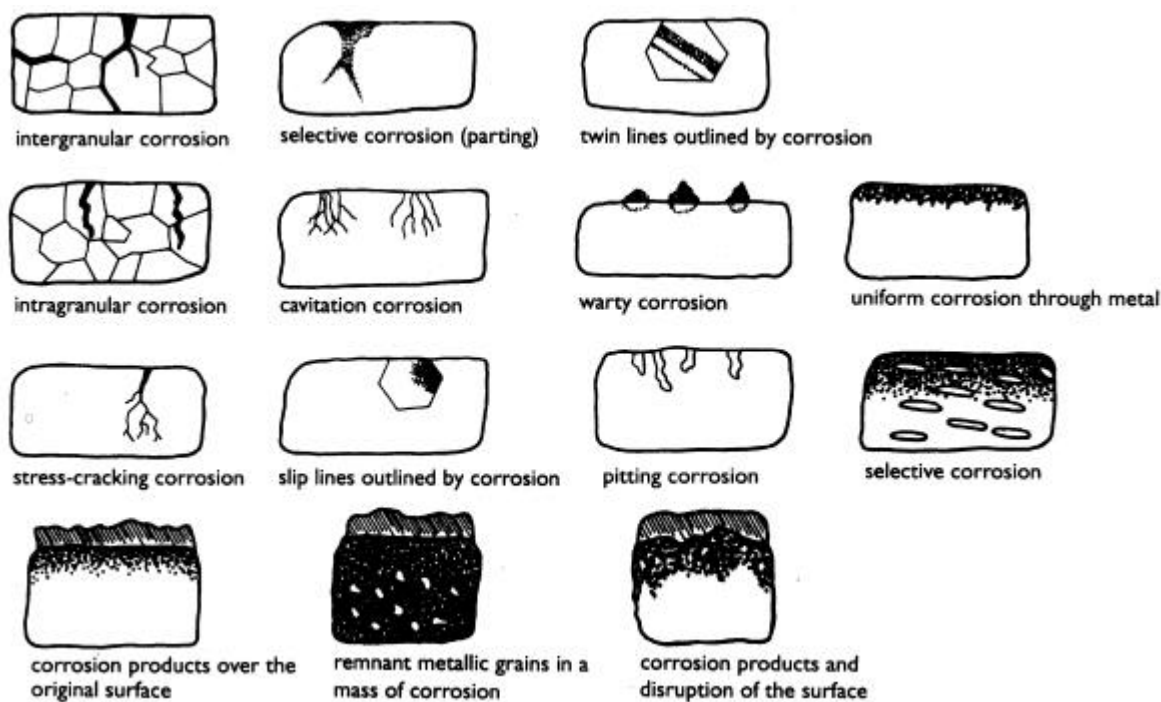


Figure 3.22 Les différents types de corrosion d'après Scott (Scott, D.A. 1991a, p 81).

La définition qu'il donne de la surface d'origine est liée à la préservation d'une interface particulière dans les couches de corrosion : *"If the corrosion process has not completely disrupted the original volume of the metal but has preserved some interface between internal and external corrosion, then this discontinuity may be recognized as preserving information relating to the original surface of the artefact."* (Scott, D.A. 1991a, p 44).

La surface d'origine correspond à une discontinuité dont il ne précise pas la nature dans les couches de corrosion et elle définit le volume original de l'objet. En précisant que la surface d'origine doit définir le volume original de l'objet, D.A.Scott limite cette appellation aux discontinuités présentes qui n'ont pas été déplacées par rapport au centre géométrique de l'objet. En effet, une discontinuité correspondant à l'ancienne surface de l'objet mais déplacée par rapport au centre géométrique de l'objet par la formation de produits de corrosion sous-jacents par exemple ne pourrait en toute rigueur être qualifiée de surface d'origine d'après cette définition.

Le mécanisme de la corrosion peut ne pas s'effectuer selon un *pseudomorphic replacement process*, et dans ce cas il y a perturbation ou interruption (*disruption*) de la surface d'origine.

La patine est définie par D.A.Scott comme : *"a smooth, continuous layer that preserves details and shape"* alors que la corrosion consiste en *"mineral deposits and surface accretions that do not form a continuous and smooth layer."* (Scott, D.A. 1994, p 1). La corrosion et la patine se rapportent aux mêmes mécanismes généraux d'altération. Il définit donc aussi ces notions en fonction de la conservation de la forme d'origine.

Dans un article de 1994, D.A.Scott cherche à préciser un vocabulaire descriptif de la corrosion des métaux anciens remarquant que d'une part les structures de corrosion des bronzes anciens présentent de nombreuses similarités avec les structures d'altération des sols ou des roches et que d'autre part le vocabulaire de description de la corrosion des métaux modernes n'est pas adapté : *"Corrosion structures encountered in ancient bronze objects have many similarities to morphological processes that occur during the weathering of soils and rocks, yet the descriptive terms available, taken from metallic corrosion, are not adequate to describe the thick, complex mineral layers that are often observed on ancient bronzes."* (Scott, D.A. 1994, p 1).

De plus, les méthodes de description ont un impact direct sur les choix ou les techniques de conservation : *"The information that can be derived from mineralogical study of ancient bronzes*

has a direct impact on the degree to which surface cleaning of such objects can be carried out during conservation." (Scott, D.A. 1994, p 1).

La surface d'origine est donc placée au centre du problème du nettoyage : *"One of the most currently favored and best-informed approaches to their surface cleaning is to examine the object carefully under a binocular low-power microscope and clean the artifact to reveal, if possible, an "original surface". Such surface often retain surface detail derived from the object itself, such as spinning marks, inscriptions, and mold lines from casting.*" (Scott, D.A. 1994, p 2).

La localisation de la surface d'origine, préalable alors indispensable à ce choix de nettoyage le conduit à parler des couches pouvant servir de marqueur de la surface d'origine : *"It is possible to find this interface preserved in corrosion products because copper alloys frequently exhibit a layered structure in their corrosion, and one of these layers often preserves surface detail, either in the cuprite, malachite, tin oxide, or other "marker layer" or "original surface".*" (Scott, D.A. 1994, p 1). Dans cet article soumis à publication en 1993 et publié en 1994, il fait référence aux travaux de R.M.Organ de 1963 et 1977, à un article de H.Jedrzejewska de 1976, mais curieusement il ne cite pas des références plus récentes comme ceux de J.C.Cronyn ou de R.Bertholon et C.Relier de 1990 où pourtant le problème de la surface d'origine est également développé.

Il déplore dans ce même article une tendance à nettoyer systématiquement les bronzes jusqu'à la surface d'origine car cela peut détruire des détails de corrosion portant des informations par exemple sur des associations archéologiques. Il préconise de conserver des zones non-nettoyées comme témoins.

Dans son manuel, D.A.Scott propose un glossaire mais malgré l'attention qu'il porte à la terminologie, on ne retrouve aucun des mots spécifiques suivants concernant la corrosion des métaux anciens dans ce glossaire. Les différents termes employés par Scott (Scott, D.A. 1991a, p 45) :

- *Primary corrosion products* : semble désigner les produits de corrosion formés à la surface du métal suite à une oxydation à l'air, donc également les produits de corrosion qui sont présents très fréquemment sur un métal peu corrodé (une fine couche de cuprite sur un alliage de cuivre par exemple) ;
- *Secondary corrosion products* : désigne les produits de corrosion situés au-dessus de la surface d'origine (Figure 3.20) ;
- *Internal corrosion* ; couches de corrosion situées au-dessous de la surface d'origine ;
- *External corrosion* ; couches de corrosion situées au-dessus de la surface d'origine ;
- *Patina* : désigne une couche de corrosion lisse, continue (fine) respectant la surface d'origine (Scott, D.A. 1994, p 1), (Figure 3.20).

Bronzes

Dans le cas des bronzes, D.A.Scott admet une possibilité de localiser la surface d'origine : *"It is well known that ancient copper alloys may show a stratification of the corrosion products which have formed during burial. This is by no means always the case but, nevertheless, is a sufficiently common event to enable the conservator to clean corroded copper alloys to a particular surface layer to reveal detail, or to an interface between different layers of corrosion that may be identified as a "patina" or "original surface". Although alloying constituents, multi-phase systems, localised anodic and cathodic reactions, and other structural detail can complicate the issue, it is possible to obtain a sequential zoning of the corrosion products and many variations have been observed.*" (Scott, D.A. 1985, p 50). D.A.Scott considère donc la surface d'origine comme un problème lié à la corrosion du métal ; il ne remet pas en cause l'existence d'une telle surface. Mais d'autre part, le ton prudent de la phrase, les guillemets des mots patine et surface d'origine ainsi que l'imprécision d'une localisation compensée par la force de l'habitude des restaurateurs, montre que ce problème semble délicat à aborder.

D.A.Scott a étudié en détail une tige en bronze corrodée (Sn 9,5 %, martelé et recuit) provenant d'Iran datant probablement de l'Age du Bronze, et présentant une structure en bandes (*banded structure*)

dont il propose un mécanisme de formation (*Liesegang phenomena*). 5 zones sont mises en évidence par D.A.Scott (Figure 3.23, les lettres renvoient au schéma et non à la photographie), nous avons ajouté une zone intermédiaire entre les zones A et B nommée zone AB :

- Zone A : métal sain, bronze Sn9.5 martelé et recuit, corrosion intergranulaire et le long des plans de glissement, présence de cuprite (zone 1 sur la Figure 3.24) ;
- Zone AB : couche de corrosion constituée principalement d'étain avec une baisse prononcée de la concentration en cuivre (zone 2 sur la Figure 3.24), absence de structure de bandes sur cette zone. Bien que D.A.Scott ne la mentionne pas, on peut aujourd'hui supposer une forte concentration de chlorure sur cette zone qui devrait représenter le front de corrosion ;
- Zone B : couche de corrosion avec structure de bandes très prononcée (clairement visible seulement sous lumière polarisée) d'une épaisseur d'environ 600 μm , principalement de la cuprite et de l'oxyde d'étain montrant une ségrégation et de grandes variations dans leur concentration (zone 3 et 4 sur la Figure 3.24).
Présence : Cu, Sn, O supposé ;
Absence Cl, S, P, Fe, Ca ;
- Zone C : couche de corrosion externe, malachite, chlorures basiques de cuivre, calcium, grains de sable et sédiments, seulement des traces d'étain (zone 5 sur la Figure 3.24), ;
- Zone D : surface corrodée visible.

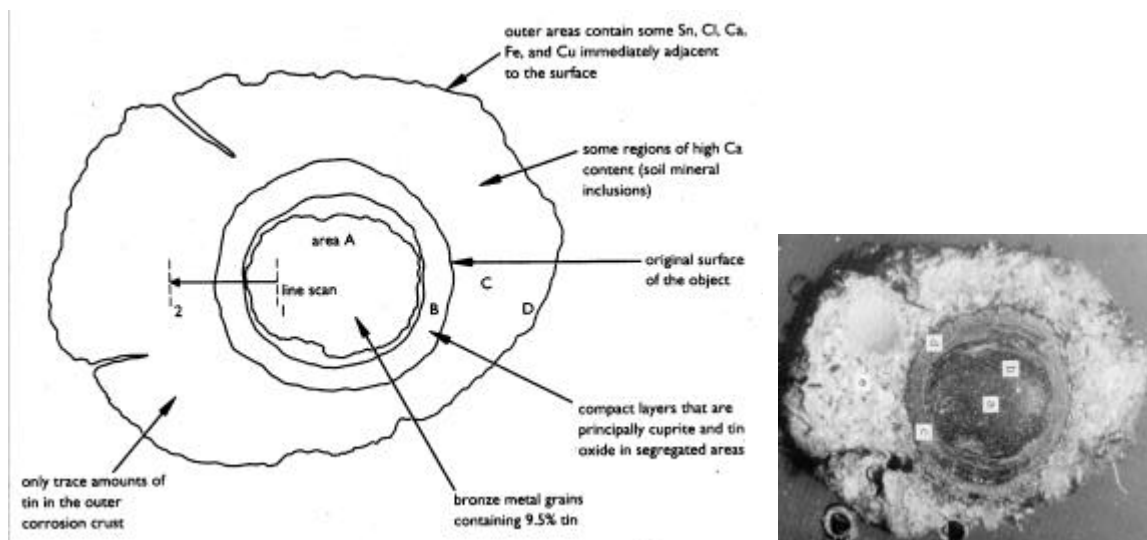


Figure 3.23 Schéma de la coupe transversale d'une tige en bronze corrodée (Scott, D.A. 1991a, p 45) et photographie de la tige (Scott, D.A. 1985, p 51).

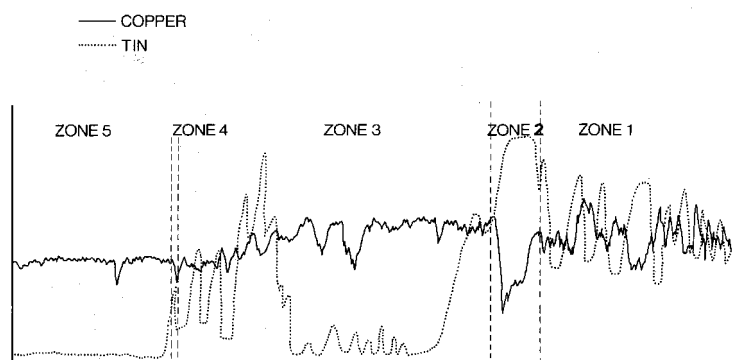


Figure 3.24 Profil de concentration du cuivre (plein) et de l'étain (pointillé) de la tige en bronze présenté sur la Figure 3.23. La zone analysée est située entre les points 1 (zone 1 du profil ci-dessus) et 2 (zone 5), (Scott, D.A. 1985, p 56).

La surface d'origine est localisée par D.A.Scott à l'interface B/C (Figure 3.23). Un pic d'étain est présent à cet interface B/C et correspond à la zone 4 de la Figure 3.24 : *"The end of this zone (C) is marked by a small tin peak which coincides with the "original surface", which marks the region of surface preservation : the interface between internal and external corrosion."* (Scott, D.A. 1985, p 55).

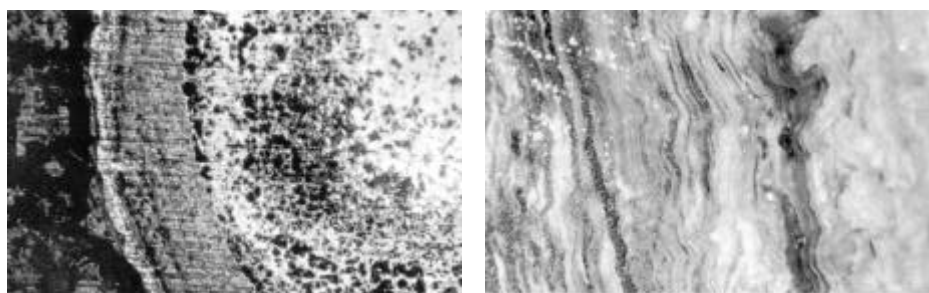


Figure 3.25 Vues de détail de tiges de bronze corrodées provenant d'Iran. A gauche : stratigraphie partielle, la surface d'origine est conservée dans les produits de corrosion (x 50). A droite : multiples couches de corrosion similaire aux anneaux de Liesegang. La précipitation périodique de cuprite et de malachite a provoqué la formation d'une fine structure de bandes dans laquelle le contour de la surface n'est pas conservé (x 100) (Scott, D.A. 1991a, p 45).

Dans le cas d'une barre en bronze corrodée, D.A.Scott indique plusieurs caractéristiques dans le schéma proposé (Figure 3.23) :

- Les produits de corrosion situés au-dessus de la surface d'origine contiennent des inclusions du sol, et des composés du calcium, mais ne contiennent que des traces d'étain (sauf la zone extérieure déjà citée) ;
- Les produits de corrosion situés au-dessous de la surface d'origine sont plus compacts, de structures en bandes et contiennent principalement de la cuprite et des oxydes d'étain ;
- La surface d'origine montre un profil remarquable.

Dans le cas de perles en cuivre (As 2 %) complètement corrodées provenant de Narino District (Colombie), D.A.Scott indique que la surface d'origine était située à l'interface des couches de malachite (analysée par diffraction X) et de cuprite (Scott, D.A. 1980).

Citant R.M.Organ et T.Chase, D.A.Scott rappelle que la cuprite préserve souvent les détails de la surface de l'objet : *"Cuprite often preserves detail of the original surface of the object, since it can act as a marker layer which is indicative of the initial corrosion interface between metal and the environment. There is often an epitactic relation between the growth of this cuprite layer and the orientation of the copper alloy substrate, which assists in the preservation of*

pseudomorphic detail within the corrosion. For example, the dendritic pattern of cast bronze may be preserved within the structure of the cuprite crust as it replaces the metallic phase." (Scott, D.A. 1997, p 93).

Dans certains cas, la formation de cuprite n'est pas pseudomorphique, notamment lorsque la cuprite se présente sous forme de cristaux ? (*euhedral crystals*), ou sous une forme poreuse. D.A.Scott précise une double nature de la couche de cuprite à la fois corrosion à l'intérieur du métal et recouvrant le métal : "*Cuprite is the corrosion layer within the bronze object itself and immediately overlying the original metallic surface.*" (Scott, D.A. 1997, p 94).

La surface de la couche de cuprite n'est donc pas un indice de la surface d'origine mais celle-ci est plutôt au sein des couches de cuprite. D.A.Scott précise en outre que dans le cas d'une dorure ou une argenture, la cuprite peut la recouvrir. La perméabilité des couches de dorure ou d'argenture permet aux ions cuivre de migrer et de précipiter au-dessus de ces couches sous forme de cuprite.

La notion de coefficient d'expansion par rapport au métal ou de volume molaire relatif RMV (*Relative molar volume, RMV*) indique quel est l'accroissement de volume suite à la transformation du métal en produits de corrosion (Scott, D.A. 1997, p 95). Des RMV faibles comme ceux de la cuprite (1.65) ou de la ténorite (1.75) sont favorables à un pseudomorphisme des couches. Alors que les RMV des produits de corrosion du fer sont généralement plus importants. Cette remarque de D.A.Scott est surtout intéressante dans le cas où les ions métalliques issus du métal sont tous transformés en produits de corrosion ; en réalité, on peut constater des pseudomorphismes de couche avec des produits de corrosion dont le RMV est supérieur pourvu qu'une partie des ions issus du métal aient été éliminés par diffusion dans le milieu.

Pustules de corrosion du bronze

D.A.Scott a également étudié en détail la corrosion par pustules ou bubons (*warty corrosion*) sur des bronzes romains (Figure 3.26), (Scott, D.A. 1994, p 8 et suiv.).



Figure 3.26 A gauche bronze Togati : statuette avec deux magistrats romains portant la toge, 40-68 ap. J.-C., hauteur 26 cm, Jean-Paul Getty Museum. A droite vue de la surface du bronze Togati : produits de corrosion nettoyés partiellement avec deux pustules (8x) (Scott, D.A. 1994, p 4 et 7).

La composition des produits de corrosion de la pustule se révéla riche en étain (60 à 70% d'oxyde d'étain, beaucoup plus d'étain que dans le métal de base) et pauvre en cuivre par rapport au métal de base.

La coupe transversale de la pustule d'une statuette en bronze (appelé "Togati"), représentant deux magistrats romains en toge, montre différentes zones (Figure 3.27) :

- La pustule présentait un aspect stratifié (*layered appearance*) à faible grossissement qui n'apparaît pas à fort grossissement ;
- Une cavité (*vacuole*) est présente sur la partie inférieure gauche, elle est recouverte sur sa surface intérieure de cristaux aciculaires de malachite ;
- Des cristaux fibreux courbes de malachite se sont formés sur la surface extérieure visible de la vacuole ;
- La partie centrale de la pustule est constituée de bandes de cristaux massifs parfaits (*euhedral*) de cuprite développée à partir de la couche de patine ;
- Entre les cristaux de cuprite se retrouvent des cristaux de carbonate de plomb (cerussite), des fragments de l'eutectoï de (alpha +delta) et de la malachite.

Une caractéristique surprenante est que des fragments du métal non corrodé (l'eutectoï de) sont situés dans la partie supérieure de la pustule non loin de sa surface extérieure et près de 1 mm au-dessus du niveau de la patine d'oxyde d'étain (et donc de l'ancienne surface du métal). De même l'absence de chlore dans les produits de corrosion est inattendue.

Point		Cu	Zn	Cl	Pb	Sn	P	Total	
1		47.46	0.03	0.01	0.56	0.06	0.74	48.88	Malachite
2		74.32	0.04	0.03	0.50	0.20	1.17	76.27	Cuprite
3		51.13	0.01	0.03	0.30	0.01	0.79	52.27	Malachite
4		85.09	0.05	0.62	0.04	0.02	0.26	86.08	Cuprite
5		48.02	0.04	0.03	0.43	0.06	0.42	49.02	Malachite
6		40.61	0.00	0.04	39.80	2.20	0.05	82.70	Pb carbonate mixed with cuprite
7		2.14	0.00	0.06	72.55	0.01	0.07	74.83	Pb carbonate
8		85.74	0.00	0.13	0.16	0.03	0.18	86.29	Cuprite
9		48.72	0.04	0.52	1.44	39.73	0.23	91.06	Sn+Cu oxides
10		10.82	0.03	0.09	5.03	59.48	1.21	76.70	Sn oxides
11		66.20	0.06	0.00	0.28	33.79	0.10	100.62	Cu and Sn metal
12		86.10	0.08	0.17	0.01	0.07	0.21	86.64	Cuprite
13		2.80	0.00	0.05	73.16	0.02	0.00	76.03	Pb carbonate
14		60.98	0.04	0.1	0.49	32.48	0.53	94.68	Cu and Sn metal
15		7.67	0.00	0.02	69.08	0.06	0.00	76.83	Pb carbonate
16		84.63	0.01	0.10	0.00	0.00	0.13	84.87	Cuprite
17		10.02	0.02	0.6	4.99	43.82	2.46	61.43	Sn oxides
18		11.90	0.02	0.08	3.92	39.07	1.99	56.98	Sn oxides
19		10.75	0.00	0.07	4.92	46.50	2.25	64.52	Sn oxides
MDL		0.044	0.052	0.198	0.128	0.047	0.159		

Tableau 3.8 Composition d'une pustule de corrosion d'un bronze d'époque romaine (en pourcentage, non précisé). Les points analysés sont localisés sur l'image de la pustule. La plupart des totaux sont faibles en raison de la non-détection de l'oxygène et du carbone. La limite de détection est indiquée à la dernière ligne (MDL : Mean Detection Limit) : les résultats inférieurs à ces valeurs sont suspects (Scott, D.A. 1994, p 12, table 4).

La composition des points analysés montre la présence d'étain et de plomb dans les produits de corrosion et la présence de phosphore principalement associé à l'oxyde d'étain alors que l'on ne le retrouve pas dans le carbonate de plomb.

Le plomb se retrouve associé principalement à l'oxyde d'étain (hormis bien sûr le carbonate de plomb) mais n'est pas présent en proportion plus importante dans la malachite ou la cuprite que dans le métal.

D.A.Scott ne discute pas de la présence ou non de sédiments, ni d'éléments provenant du sol comme le silicium ou l'aluminium. Mais l'observation de la coupe ne montre pas de fragments de sédiments comme sur les bronzes iraniens étudiés précédemment.

D.A.Scott montre l'existence de deux sortes de pustules (Scott, D.A. 1994, p 19) :

- Les pustules associées au chlorure cuivreux ou à l'hydroxychlorure cuivreux. Dans ce cas la couche de chlorure cuivreux correspond à l'interface entre la patine et la base de la pustule ;
- Les pustules associées à la malachite et la cuprite sans présence notable de chlorures. Elles sont caractéristiques de la présence d'oxyde d'étain dans la pustule avec de possibles fragments de métal. Nous appellerons ce type de pustule du nom de Togati.

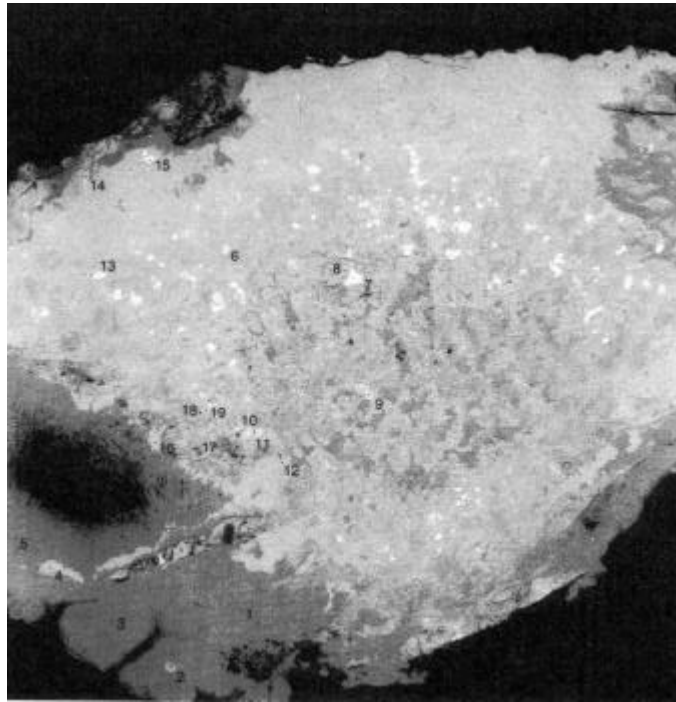


Figure 3.27 Coupe transversale d'une pustule de corrosion sur un bronze d'époque romaine (image en électrons rétro diffusés). La patine riche en étain du bronze est visible dans la partie inférieure de l'image qui correspond à la partie de la pustule en contact. Les zones supérieures extérieures sont principalement constituées de malachite et correspondent à la surface visible de la pustule. Au centre sont présents des cristaux de cuprite (gris clair) et de carbonate de plomb ainsi que des restes de l'eutectoïde riche en étain (blanc à gris très clair). Les numéros renvoient au Tableau 3.8 (Scott, D.A. 1994, p 13, fig 20).

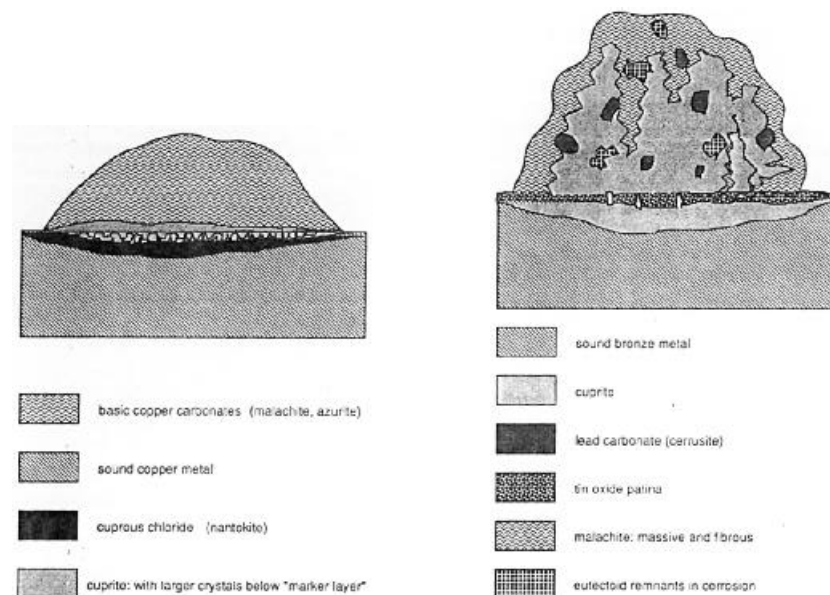


Figure 3.28 Les deux types de pustules : à gauche une pustule associée à la corrosion par piqûre du cuivre (pitting corrosion) dont le mécanisme a été décrit par Lucey, que l'on peut appeler "pustule Lucey". La couche présentant de gros cristaux de cuprite est selon D.A.Scott la surface d'origine. A droite une pustule décrite par Scott que nous appellerons "pustule Togati".

D.A.Scott suggère que le milieu d'enfouissement ait été poreux et bien aéré permettant ainsi la présence d'oxygène et de gaz carbonique. Un mécanisme de corrosion conduisant au type de pustule "Togati" est proposé par D.A.Scott (Scott, D.A. 1994, p 20) :

1. Formation de malachite au-dessus de la patine ;
2. Formation par lente cristallisation des cristaux de cuprite au sein de la malachite ;
3. Le plomb, présent dans l'alliage sous forme de globules isolés, "migre" dans la pustule et se transforme en carbonate de plomb (cérussite) avec une forte expansion en volume pour former des particules relativement grosses (10-35 μm).

D.A.Scott n'explique alors pas de manière claire, la présence de l'eutectoïde dans la pustule : *"The tin-rich region of the eutectoid is preferentially preserved, while the copper-rich region becomes converted to corrosion products, principally cuprite."* (Scott, D.A. 1994, p 20). Le point d'analyse n° 11 montre que la composition de l'eutectoïde est la même que dans le métal. Comment ces fragments ont-ils pu se retrouver à près de 1 mm au-dessus du niveau de la patine ?

La présence localisée du carbonate de plomb dans la pustule pourrait s'expliquer par le transport des globules de plomb qui se sont ensuite corrodés dans la pustule. Ceci entraînerait que tant les particules de l'eutectoïde que les globules de plomb ont été "transportés" par les autres produits de corrosion du cuivre. La formation des produits de corrosion aurait alors lieu sous la pustule contrairement au mécanisme de migration ionique du cuivre à travers les couches et notamment la cuprite. Dans cette hypothèse, les ions cuivre ne migreraient pas dans les produits de corrosion mais précipiteraient sous la pustule et sous le niveau de la patine. Ce mécanisme ressemblerait à certains autres décrits pour le fer.

La présence de fragments de métal et de composés de l'étain dans la partie supérieure de la pustule, c'est-à-dire bien au-dessus du niveau de la surface d'origine à cet endroit, conduit à une double question :

- la surface d'origine est-elle soulevée sur la pustule, auquel cas elle pourrait être située sur (ou proche de) la surface extérieure visible de la pustule ;
- la présence d'étain et de fragments du métal (ici l'eutectoïde) ne sont pas des caractéristiques permettant de situer la surface d'origine dans ce type de corrosion.

Cette question qui n'est pas soulevée dans ces termes par D.A.Scott est importante car où serait situé un éventuel décor (s'il est conservé) dans ce cas. Pour une corrosion par pustules localisée comme sur

les bronzes romains étudiés par D.A.Scott, l'on peut aisément retrouver le niveau d'origine de la surface d'origine d'après la patine adjacente. Mais dans le cas d'une corrosion de ce type plus étendue, il n'est pas facile de situer la surface d'origine et donc de retrouver éventuellement des détails de surface.

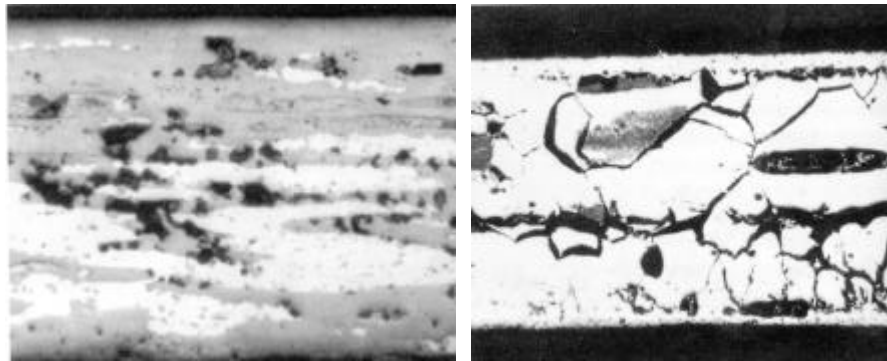


Figure 3.29 Deux exemples de feuille d'alliage or-cuivre dorée par depletion-gilding, provenant de la Sierra Nevada de Santa Marta (Colombie). A gauche : (Au 15.2 %, Cu 65.4 %, Ag 0.6 %) Les zones grises sont des produits de corrosion contenant de la cuprite avec de l'or, les zones noires sont des porosités, les zones blanches le métal sain subsistant (x 160). A droite : (Au 39.6 %, Cu 34.8 %, Ag 21.5 %), fissuration très importante résultante des changements de volume dus à la corrosion. Certaines fissures courent sous la surface : le procédé de dorure a conduit à la formation d'une couche enrichie en or et plus résistante à la fragilisation que le métal sous-jacent (Scott, D.A. 1991a, p 46).

Alliages d'argent et d'or

D.A.Scott a également abordé les métaux précieux. Dans le cas de l'argent, D.A.Scott montre la stratigraphie d'un disque en argent mais ne précise pas exactement où se situe la surface d'origine (Figure 3.21)(Scott, D.A. 1991a, p 45).

D.A.Scott présente un exemple d'alliage or-cuivre très profondément corrodé ayant été doré par *depletion-gilding*. La surface d'origine est conservée dans la couche d'or enrichie lors de la fabrication. Cette couche est moins sensible à la fragilisation et ceci explique sa relative bonne conservation par rapport au métal sous-jacent très fissuré (Figure 3.29).

Mais la composition des alliages or-cuivre-argent les rend très sensibles à la corrosion galvanique, tout particulièrement lorsqu'ils ont été soumis au procédé de dorure par dissolution (*depletion gilding*) car la surface de l'alliage (cathodique) est très grande alors que la surface du métal de base exposé lors d'une rupture de la surface dorée (anodique) est petite (Scott, D.A. 1983a). Ceci conduit à une corrosion localisée profonde ; la couche de surface enrichie en or est résistante à la fois à la dissolution mais aussi à la contrainte exercée par les produits de corrosion formés sous-jacents. Il peut alors se produire des fissurations et un soulèvement de cette surface (Figure 3.30).

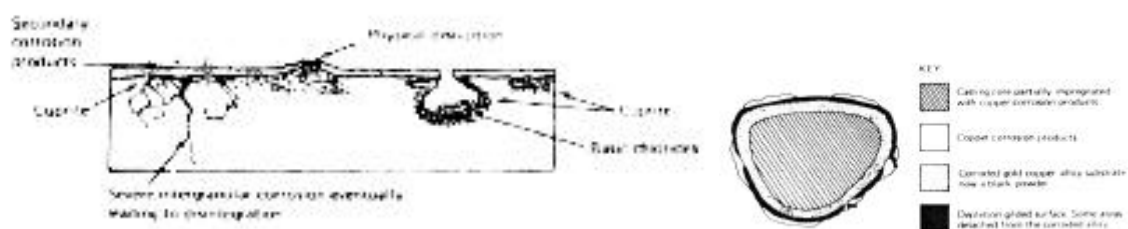


Figure 3.30 Perturbations physiques de la surface d'origine d'un alliage or-cuivre doré par depletion gilding (gauche) : on distingue de gauche à droite, une profonde corrosion

intergranulaire avec formation éventuelle de produits de corrosion secondaires au-dessus de la couche de dorure, un soulèvement de cette même couche et une cavité laissée par la dissolution locale du métal de base par une corrosion galvanique. Structure d'un tel alliage corrodé (à droite) : au centre le métal sain, puis la couche noire de métal corrodé, mélange de cuprite et d'or pulvérulent (en clair sur la figure), puis la couche de dorure parfois soulevée (en noir sur la figure), puis des produits de corrosion secondaires du cuivre (Scott, D.A. 1983a, p 196 et 201).

Même si les études de la corrosion de D.A.Scott ne sont pas orientées sur la localisation de la surface d'origine, elle montre le grand intérêt d'études approfondies sur des mécanismes de corrosion ou des formes de corrosion. L'étude des pustules menée par D.A.Scott est issue de la même volonté de décrire un phénomène et de rechercher un mécanisme que celle de E.Formigli (Formigli, E. 1975). Les progrès dans les moyens d'analyse et les méthodes permettent désormais d'attendre des résultats précis de ces études dans la localisation de la surface d'origine.

3.2.b L.Robbiola (1985-1998)

Luc Robbiola, métallurgiste et chimiste de formation, a également suivi une formation de conservation-restauration d'objets archéologiques à l'Université Paris 1. Chercheur du CNRS à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, il étudie la corrosion des bronzes tant ceux provenant de fouilles archéologiques que ceux de la statuaire exposée à l'extérieur.

Bibliographie consultée : (Robbiola, L. et al. 1988), (Robbiola, L. 1990), (Robbiola, L. 1985), (Robbiola, L. 1987a), (Robbiola, L. 1987b), (Robbiola, L. et Hurtel, L.P. 1991), (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992), (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1993), (Robbiola, L. et al. 1993a), (Robbiola, L. et al. 1993b), (Robbiola, L. 1994b), (Robbiola, L. 1994a), (Robbiola, L. 1995), (Ammeloot, F. et al. 1995), (Beaudoin, A. et al. 1997), (Robbiola, L. et Hurtel, L.P. 1997), (Robbiola, L. et al. 1998a), (Robbiola, L. et al. 1998b), (Dorigo, A. et al. 1998).

Description de la corrosion

Dès le début de ses travaux, L.Robbiola s'intéresse à la description de la corrosion des bronzes archéologiques : il propose une méthode basée sur l'observation qualitative de la surface corrodée (Robbiola, L. 1985), (Robbiola, L. 1987b). Les points essentiels sont :

- Le type de corrosion (uniforme, localisée, généralisée) ;
- Les formes que l'on peut retrouver sur les différents types : plage, croûte, patelle, bubon, piqure ou crevasse (la définition figure dans le glossaire) ;
- La couleur dominante de la surface apparente ;
- L'éclat éventuel.

Cette méthode, assez simple d'emploi, se réfère à la fois à la description qualitative de propriétés de la surface corrodée (couleur, forme, éclat) et à une interprétation des faciès reconnus (surface passive, corrosion localisée). Il propose en 1998 une terminologie de description où la limite de la surface d'origine est qualifiée de non-affectée, de détruite ou de déformée (Tableau 3.9) (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2091).

Kind of surface	"Even" surfaces	Pits, crevices	"Coarse" surfaces			
			Lamellar plates	Cracks	"limpets", "buboes"	Crusts (thick or thin)
Color	Blue, green, brown, grey, bright to dark	Green	Green	-	Green and red	Red, green or brown
Appearance	Smooth and shiny	Rough	Rough	-	Rough	Rough
Hardness and compacity	Very hard dense	Hard to pulverulent (fragile or powdery)	Hard to nearly hard		Hard to nearly hard	Hard to pulverulent (fragile or powdery)
Limit of the original surface	Left untouched at the microscopic scale	Destroyed	Destroyed	Destroye d	Destroyed or deformed	Deformed (left untouched of destroyed)
Corrosion type	Uniform (general)	Slightly to highly localized	Slightly localized	Localized	Highly localized	Localized to uneven general

Tableau 3.9 Terminologie de description des surfaces corrodées des objets archéologiques en bronze (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2091).

Dans un des premiers articles sur la corrosion des bronzes, L.Robbiola oppose deux types de corrosion caractérisés par :

- Une couche passive recouvrant partiellement ou totalement l'objet, la patine noble protectrice ;
- Une minéralisation sur une grande profondeur ayant engendré une stratification, la corrosion catastrophique (Robbiola, L. 1987a, p 9).

La conservation de la surface d'origine est reliée au mécanisme de corrosion des couches passives : "Pour le premier cas (couches passives), la corrosion n'a pu évoluer que localement aux endroits non passivés par rupture ou destruction de la couche passive déjà formée. On observe à ces endroits une excroissance externe des produits d'altération. La couche passive est souvent peu épaisse (quelques dizaines de μm) et peut comprendre plusieurs "sous-couches". Elle porte l'empreinte du milieu corrosif ; dans le cas de bronzes archéologiques enfouis, on note la présence des éléments Al, Si, P, S, Cl, K, Ca...parfois à des teneurs non négligeables. De plus, on distingue les surfaces composées de produits de corrosion du cuivre de celles contenant des teneurs non négligeables d'autres éléments du métal (notamment des composés de l'étain). Pour ces dernières, la surface apparente peut être assimilée, à quelques μm près, à la surface originelle du métal. En effet, différentes études en microscopie électronique à balayage révèlent la présence de stuctures métallurgiques fantômes (grains ou dendrites) à la surface de ces bronzes." (Robbiola, L. 1987a, p9). L.Robbiola fournit déjà ici plusieurs indices de localisation de la surface d'origine comme la structure métallurgique fantôme, et précise certains caractères qui ne sont pas des indices comme la présence d'éléments du sol dans la patine.

Mais la thèse que soutient L.Robbiola constitue le point de départ de ses recherches sur les mécanismes de corrosion où la problématique de l'objet archéologique est toujours présente. Dans les objectifs de son étude, il précise : "Cette étude est une recherche fondamentale sur la corrosion d'alliages Cu-Sn archéologiques provenant d'un sol dans le but de comprendre les processus de corrosion et d'apprendre à lire les surfaces altérées, de définir leurs propriétés et de permettre

leur préservation. (..) De fait, ce travail n'est pas seulement une caractérisation physico-chimique de la matière, c'est aussi une réflexion scientifique plus large qui englobe et prend en considération de nombreux facteurs liés à la spécificité de ces vestiges métalliques. Ce type de recherche s'inscrit dans ce qui pourrait être une nouvelle branche de la science de la corrosion : la corrosion des matériaux métalliques anciens à dimension culturelle." (Robbiola, L. 1990, p9). L.Robbiola n'hésite pas à définir ainsi une nouvelle discipline en intégrant la dimension culturelle, ici archéologique, dans une étude des matériaux. Cette attitude n'est pas nouvelle mais elle n'avait pas été revendiquée aussi clairement auparavant. Cette remarque explique les nombreux développements sur la surface d'origine que cet auteur associera constamment avec l'étude des mécanismes de corrosion.

L.Robbiola découpe la "vie" d'un objet métallique enfoui en quatre phases séparées par trois événements (Tableau 3.10). Ce découpage est également mentionné par Caroline Relier et Régis Bertholon. Les contacts entre ces auteurs expliquent une certaine similitude dans les démarches mais il existe des différences significatives.

L.Robbiola commente ainsi la "vie" de l'objet métallique : *"Il apparaît clairement que la vie d'un objet métallique enfoui comprend différentes phases séparées par trois événements majeurs. Ce sont les phases de fabrication, d'utilisation, d'abandon et de post-découverte, respectivement séparées par les événements "majeurs" : l'objet "fini", l'abandon et la découverte ou mise au jour. On définit la phase de post-découverte comme étant la période couvrant la vie de l'objet, de sa découverte à son étude actuelle. Et, on définit l'abandon comme étant l'événement traduisant le dernier rapport direct ou indirect de l'objet avec un être humain : l'abandon peut être volontaire ("destruction" ou dépôt rituel, par exemple) ou involontaire (perte de l'objet, incendie d'un habitat, ...). Cette notion pratique d'abandon, bien qu'imprécise, sera souvent considérée par la suite ; elle sert souvent d'état de référence pour les restaurateurs."* (Robbiola, L. 1990, p 10).

La surface et la forme sont intégrées à l'étude de la corrosion : *"Dans tous les cas, à chacune des phases de la vie de l'objet, les processus de corrosion sont influencés par les états antérieurs de la surface et modifient cette dernière au cours du temps. Par conséquent, il ne faut pas considérer la corrosion d'un vestige métallique "ancien" comme une simple altération passive à connotation négative, mais comme un témoin archéologique supplémentaire apporté par l'objet."* (Robbiola, L. 1990, p 10).

L'originalité de la démarche de L.Robbiola dans une étude de la corrosion est donc d'avoir d'une part intégré les notions de surface et de forme au lieu de ne considérer que la perte du métal, et d'autre part de considérer la corrosion comme acteur du devenir archéologique de l'objet au lieu de l'envisager comme une simple altération.

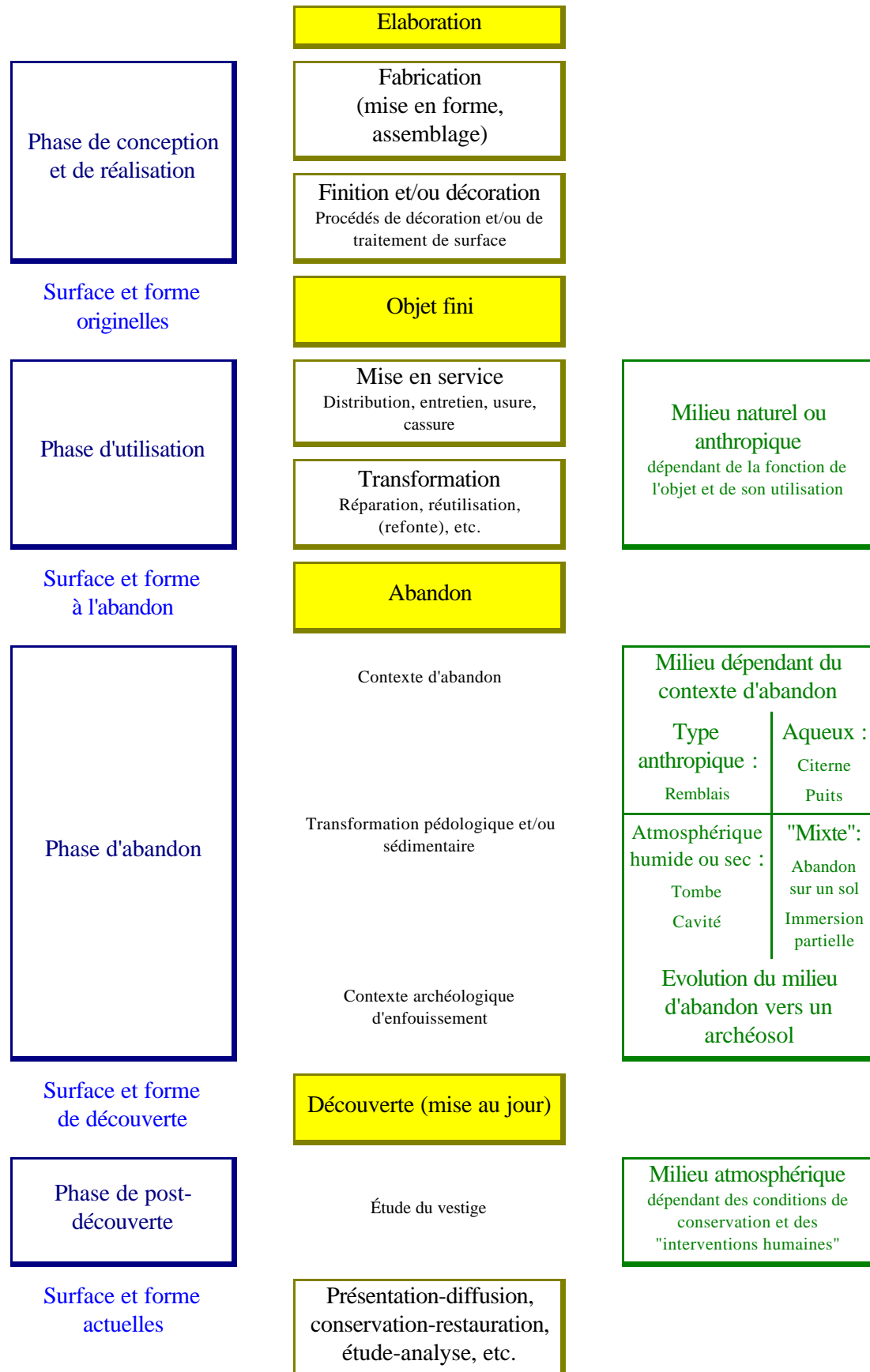


Tableau 3.10 Schéma de la "vie" de l'objet métallique archéologique enfoui et des phases qui s'y rattachent, ainsi que des types d'environnement (Robbiola, L. 1990, p 11 et 49).

Il définit ainsi les différentes surfaces et formes de l'objet durant son existence (Tableau 3.10).

- La surface originelle correspond à la surface de l'objet à la fin de sa fabrication. C'est la première surface anthropique permanente (au sens de durable) de l'objet ;
- La surface à l'abandon correspond à la surface de l'objet à la fin de sa phase d'utilisation. C'est la dernière surface anthropique permanente de l'objet avant son enfouissement ;
- La surface à l'abandon correspond à la surface originelle définie par Caroline Relier et Régis Bertholon. Ces deux définitions très différentes de la surface originelle révèlent les multiples hésitations et discussions de cette période marquée par une recherche de précision de ces concepts.

Le choix de L.Robbiola d'une telle définition de la surface originelle est marqué par la volonté de distinguer les périodes de réalisation et d'utilisation de l'objet : *"A chaque étape, la surface de l'objet a enregistré les différents événements qui l'ont affectée, par exemple :*

Avant la mise en service, un certain nombre de modifications de la surface sont directement reliées aux procédés technologiques et aux pratiques artisanales.

L'état de la surface à l'abandon est fonction des conditions d'utilisation de l'objet ou de ses transformations, et par là même, il apporte des informations sur l'activité humaine ; informations d'ordre technologique, culturel ou économique.

À la mise au jour, la surface a été marquée par le contexte d'abandon et/ou le milieu d'enfouissement." (Robbiola, L. 1990, p 10).

Cette évolution de l'objet lors de la phase d'abandon s'accompagne aussi d'une évolution du sol. Postulant que les phénomènes de corrosion se produisent relativement rapidement dès l'abandon et donc que l'objet est en équilibre physico-chimique avec son environnement, L.Robbiola met en garde contre la prise en compte du contexte pédologique de découverte dans l'étude de la corrosion : *"Ainsi vouloir interpréter, selon une optique classique la corrosion d'un matériau archéologique en relation avec les caractéristiques du sol archéologique n'a pas de signification."* (Robbiola, L. 1990, p 48).

Pour L.Robbiola, la désignation de couche externe se rapporte uniquement à la couche visible ou apparente et non à une situation par rapport à la surface d'abandon. De même, les couches internes sont celles situées sous la couche externe.

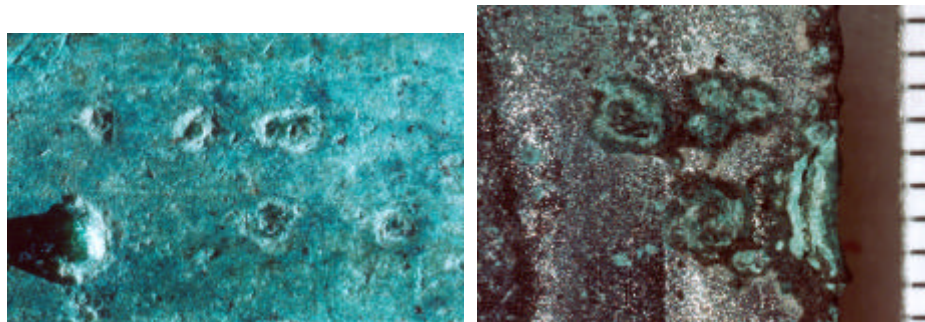


Figure 3.31. Structure de corrosion résultant d'une corrosion généralisée uniforme (patine). A gauche, surface bleutée et patelle résultant d'une corrosion localisée ponctuelle (largeur image 16 mm). A droite, surface à éclat quasi-métallique avec structure de corrosion lamellaire sur une arête et patelles (échelle en mm) (Robbiola, L. 1990, p 68).

Typologie de la corrosion des bronzes

En ce qui concerne le comportement des bronzes vis-à-vis de la corrosion, L.Robbiola dissocie les altérations résultant :

1. d'une corrosion généralisée uniforme (couche barrière-couche de patine de couleur bleue, grise, brune ou verte sombre) ;

2. d'une corrosion localisée ou catastrophique. La corrosion peut être localisée ponctuelle (piqûre, bubon, etc.) ou étendue (croûte verte, crevasses, fissures, etc.) (Robbiola, L. 1990, p 53).

Cette distinction a été établie d'après son étude des objets de Fort-Harrouard datant de l'Age du Bronze ; elle est fondamentale et sera reprise dans tous ses travaux ultérieurs.

L.Robbiola publia une synthèse de ses travaux dans Corrosion Science en 1998 dans laquelle il présente un modèle d'explication des différents types de corrosion rencontrés sur les bronzes. La localisation de la surface originelle à la surface actuelle est un des critères de distinction des deux types de corrosion : *"All the encountered corroded surfaces can be classified into two categories of corrosion patterns, according to whether the original surface boundary is still observed or not. (...) Concerning the first one (Type I or "even" surfaces), the original shape of the artefact has been left intact : macroscopic traces of polishing or use may subsist. In the second category (Type II or "coarse" or "burgeoning" surfaces), the original surface has been damaged ; it is not anymore possible to read it."* (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2090).

La corrosion généralisée uniforme ou structure de type 1 :

"Dans le premier cas, les altérations présentent un aspect macroscopiquement homogène. Elles sont de couleur bleu-vert, vert-gris, grise, et d'éclat clair à sombre ou gris quasi-métallique, de brillant à mat, et de texture lisse à parfois rugueuse. Ce cas est celui des belles patines : nous l'assimilerons dans un premier temps à une structure de corrosion résultant d'une corrosion généralisée uniforme. Ces surfaces "respectent" la forme de l'objet à l'abandon ; leur limite externe correspond à la limite de la surface à l'abandon. En effet :

- *un certain nombre d'informations archéologiques d'avant l'enfouissement sont présentes à la surface (traces de polissage, de ciselage, d'usures) ;*
- *le processus de corrosion ne s'accompagne pas d'un accroissement apparent du volume de l'objet."* (Robbiola, L. 1990, p 67).

Dans le cas de la patine, L.Robbiola précise que non seulement la surface visible correspond à la surface d'origine (surface à l'abandon) mais que le volume d'origine est également conservé (Figure 3.31). Les traces de fabrication ou d'utilisation servent d'indices (Robbiola, L. 1990, aussi p 86).

L.Robbiola parle de pseudomorphic replacement pour caractériser cette structure : *"The limit of the original surface -before the burial- is still the same as confirmed by macroscopic and metallographical examinations -inclusions of copper sulfides are still observed in the outermost layer. Consequently, the corrosion results in a pseudomorphic replacement of the surface of the bronze by corrosion compounds i.e. the surface alloy has been progressively mineralized and fossilized."* (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1993, p 160). Il considère ici la présence d'inclusions de sulfures de cuivre dans la couche de corrosion comme un indice de la surface d'origine.

Pour les patines, L.Robbiola accorde une grande importance à la couleur dominante de la surface et établit une première classification sur cette base. L'analyse des produits de corrosion par diffraction X révèle la présence importante de l'étain avec le fer, le nickel et l'arsenic, et aussi celles du silicium, du phosphore, du chlore (Robbiola, L. 1990, p72), et parfois de l'aluminium, du calcium et du soufre (Robbiola, L. et Hurtel, L.P. 1997, p112). Les éléments provenant de l'environnement sont donc présents dans les couches situées sous la surface d'origine dans ce cas.

Il propose 4 types de corrosion généralisée uniforme basée initialement sur la couleur de la couche externe mais qui correspondent également à des différences de composition (Robbiola, L. 1990, p 92) :

1. surface externe vert sombre ;
2. surface externe gris sombre ;
3. surface externe quasi-métallique ou submétallique ;
4. surface externe bleutée.

Dans le cas des bronzes biphasés, une surface externe grise à éclat submétallique correspond à la surface d'origine (surface à l'abandon) : *"Ce cas "simple" d'altération respecte le volume de l'objet : on peut donc affirmer que la limite de la surface actuelle correspond à celle de la surface à*

l'abandon chaque fois que cette structure est observée." (Robbiola, L. 1990, p 129). Il subsiste alors une microstructure fantôme de l'alliage car la phase alpha est soumise à une attaque sélective par rapport à la phase delta. Hormis certaines différences, le processus général de corrosion semble similaire pour les bronzes mono et biphasés (Robbiola, L. 1990, p 179).

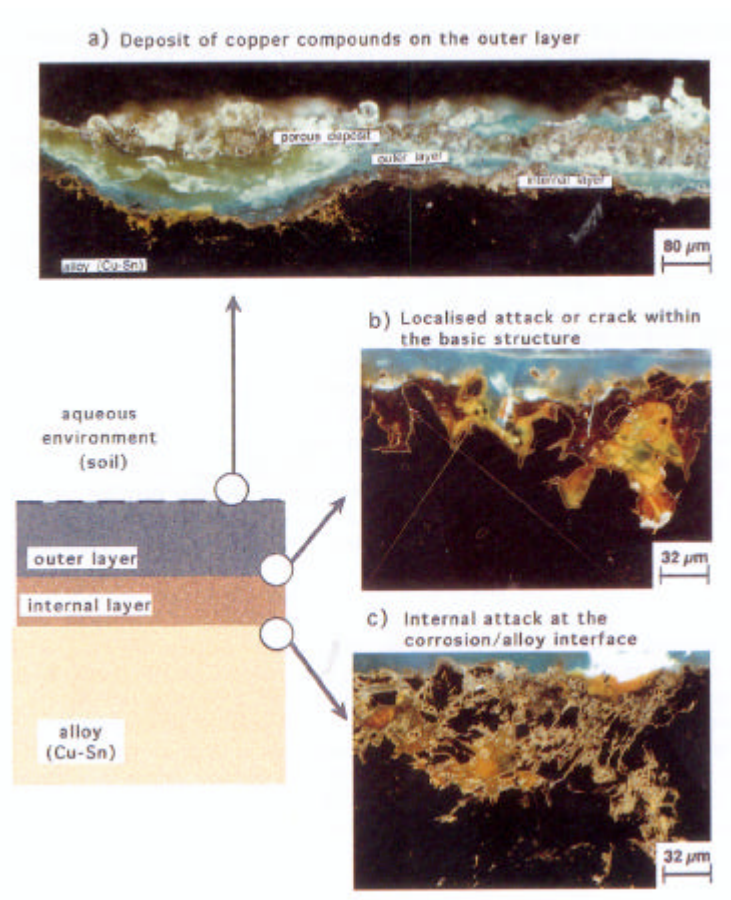


Figure 3.32 Structure de corrosion des bronzes de type I avec les trois principales évolutions possibles (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2098).

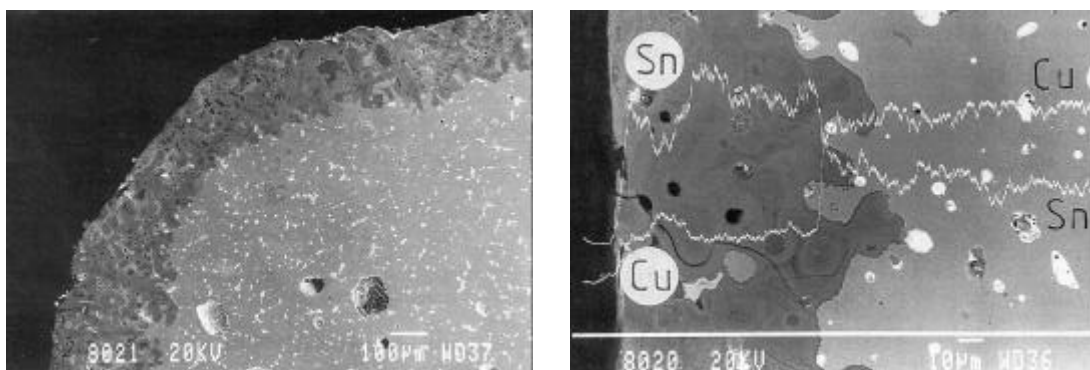


Figure 3.33 Coupe métallographique d'une statue en bronze d'Auguste d'époque romaine (image MEB). A gauche, le métal non corrodé est gris clair à la droite de l'image et la couche de corrosion de type I est gris foncé ; on peut voir la structure dendritique fantôme présente dans la couche ainsi que des globules de plomb (en blanc) présents tant dans l'alliage non corrodé que dans les produits de corrosion. A droite, vue de détail de la couche de corrosion et profils de concentration de l'étain et du cuivre : la concentration relative de l'étain est beaucoup plus

importante dans les couches de corrosion. Les variations dépendent en partie des zones dendritiques ou interdendritiques traversées (Robbiola, L. et Hurtel, L.P. 1997, p 114).

La structure de la corrosion de type I est constituée de deux couches mais elle connaît plusieurs évolutions dont le dépôt d'une couche supplémentaire sur la surface d'origine (Figure 3.32) (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2098) :

- a. dépôt d'une couche de composés du cuivre II sur la surface d'origine ;
- b. attaque localisée sous la couche interne ;
- c. corrosion intergranulaire à l'interface métal/couche interne.

La structure de type I *"comprend deux couches de nature amorphe qui révèlent des microstructures fantômes de l'alliage (inclusions, joints de grains, etc.)."* (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992, p 110).

Le trait le plus caractéristique est la présence massive d'étain dans ces couches. L. Robbiola a montré que la concentration relative de l'étain par rapport au cuivre pouvait être de 11 à 16 fois plus important dans les produits de corrosion que dans l'alliage de base, sans que l'on ne puisse établir une relation entre la composition du bronze et la concentration de l'étain dans les produits de corrosion ; celle-ci semble dépendre davantage des conditions d'enfouissement et du mécanisme de corrosion. Les concentrations en cuivre et en étain varient dans la couche de patine selon un profil caractéristique (Figure 3.33).

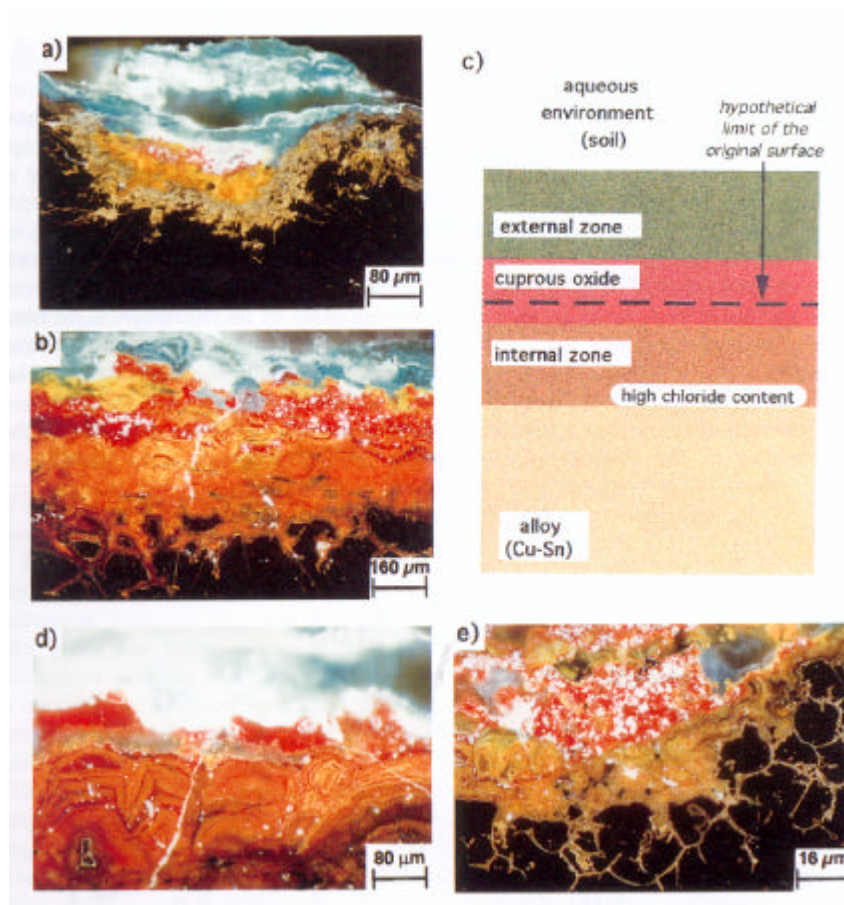


Figure 3.34 Structure de corrosion des bronzes de type II : a. coupe transversale d'un cratère ; b. coupe transversale d'une croûte ; d. détail de la croûte montrant une couche discontinue de chlorure cuivreux au-dessus de la zone interne présentant des structures fantômes de l'alliage ; e. corrosion intergranulaire en fond de cratère (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2099).

Corrosion localisée ou structure de type II : dans le cas des corrosions localisées, L.Robbiola indique que "la limite de la surface à l'abandon a été déplacée ou détruite." (Figure 3.35) (Robbiola, L. 1990, p 69).

La structure de type II est plus complexe et présente de nombreuses couches (Figure 3.34) (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2099) :

"La structure de type II est définie par plusieurs zones d'altération ; la zone externe, essentiellement constituée par des produits de corrosion du cuivre II, est séparée de la zone interne (brun, orange à jaune) par une couche d'oxyde cuivreux rouge sang souvent fragmentée." (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992, p 110).

La localisation de la surface d'origine est plus difficile mais on peut remarquer la présence de structures fantômes qui permettent de situer la surface d'origine au-dessus de cette couche interne.

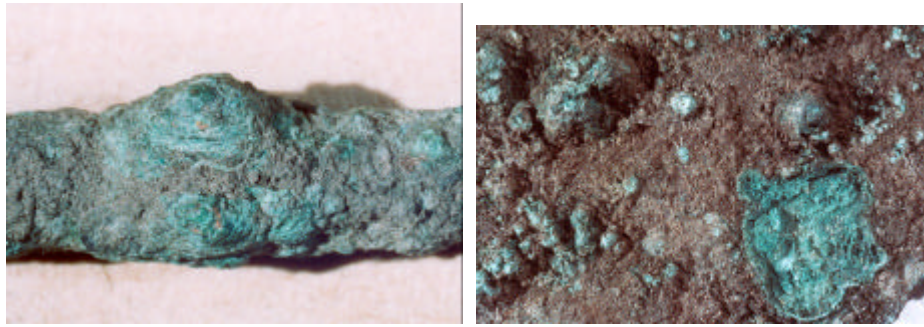


Figure 3.35 Structure de corrosion de type II résultant d'une corrosion localisée. A gauche, corrosion localisée ponctuelle avec croûte terreuse et bubon (largeur image 35 mm). A droite, corrosion localisée étendue avec plage terreuse et crevasse (largeur image 48 mm) (Robbiola, L. 1990, p 68).

Un exemple de structure de corrosion de type II a été observé et la localisation de la surface d'origine a été étudiée sur le rouleau de cuivre de Qumrân : il sera présenté plus loin dans ce mémoire (Bertholon, R. et al. 1998).

Pustules de corrosion du bronze

Ce type de corrosion peut conduire à la formation de pustules qui constituent donc un type particulier de structure de type II.

L'étude menée par I.Queixalos et L.Robbiola d'une zone de stratification d'une épingle enroulée du site de Fort-Harrouard datant de l'Age du bronze révèle des caractéristiques très différentes de la pustule type-Togati étudiée par Scott (Queixalos, I. 1986). La pustule présente une stratification très marquée de couches rouges, brunes et vertes (Figure 3.36).

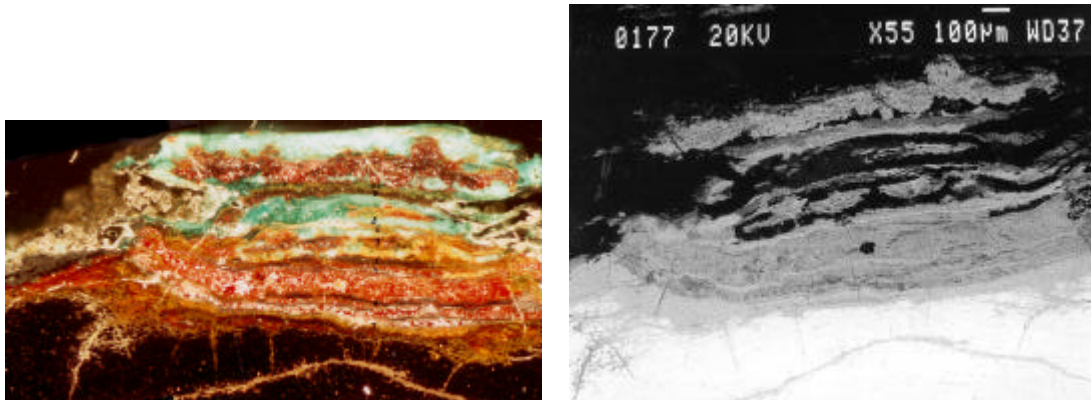


Figure 3.36 Pustule de corrosion stratifiée sur une épingle du site de Fort-Harrouard datant de l'Age du Bronze. A gauche, vue au microscope optique (x 70) ; la base de la pustule mesure environ 2,3 mm et sa hauteur est de 0,9 mm. Le métal est en bas de la photo et le sommet de la pustule en haut. A droite, image MEB correspondant aux cartographies en composition des figures suivantes (Queixalos, I. 1986, fig.36 et 37).

L'étain est présent dans des couches situées sur toute la hauteur de la pustule (Figure 3.37). La complémentarité des images de l'étain et du cuivre montre l'alternance de couches de corrosion où ces deux éléments sont respectivement en forte concentration.

Le chlore est présent au centre de la pustule alors que le silicium est principalement présent sur les zones périphériques. La présence de chlore est due à sa migration à l'intérieur des couches lors du mécanisme de régulation anionique. La présence du silicium sur la périphérie atteste de la pénétration limitée des éléments du sol.

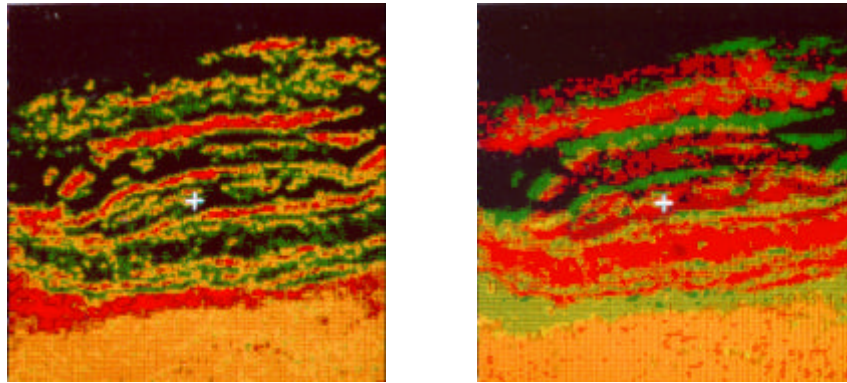


Figure 3.37 Cartographie en composition de la pustule de l'épingle de Fort-Harrouard. A gauche, cartographie de l'étain ; les couleurs correspondent aux concentrations : rouge : forte, jaune : moyenne, verte : faible, noir : absence. A droite, cartographie du cuivre en rouge et de l'étain en vert (Queixalos, I. 1986, fig. 38 et 39).

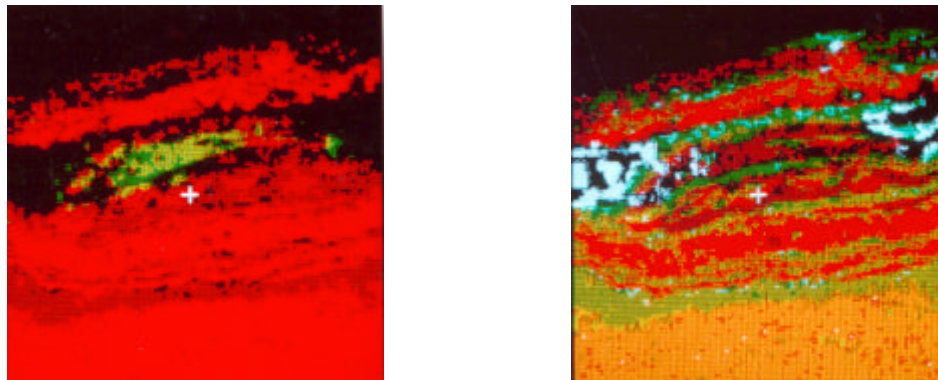


Figure 3.38 Cartographie en composition de la pustule de l'épingle de Fort-Harrouard. A gauche, cartographie du cuivre en rouge et du chlore en vert. A droite, cartographie du cuivre en rouge, de l'étain en vert et du silicium en bleu clair (Queixalos, I. 1986, fig. 40 et 41).

La présence d'étain dans les couches supérieures ne correspond pas à la stratigraphie classique d'une corrosion de type II. La formation de cette pustule est plutôt due à une évolution vers un mécanisme de type II d'une structure de type I à l'origine.

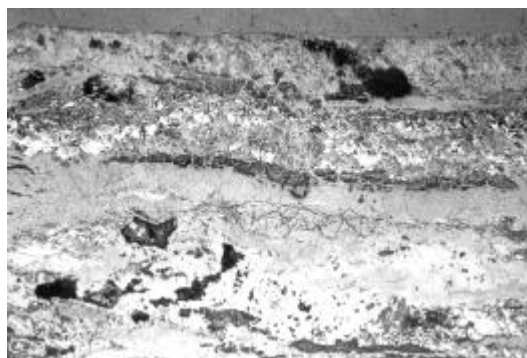


Figure 3.39 Présence de grains fantômes au sein des couches de corrosion de la pustule de l'épingle de Fort-Harrouard. Ces microstructures sont visibles au centre de l'image (microscopie optique, x 200) (Queixalos, I. 1986, fig.44).

D'autre part, les auteurs signalent les caractéristiques suivantes (Robbiola, L. et al. 1988) :

- "la présence d'inclusions non-métalliques et de grains fantômes, comme l'ont observée Oddy et Meeks, dans certaines strates au-delà de la surface originelle de l'objet" (Figure 3.39) ;
- "une correspondance entre les contours des fines bandes à forte teneur en étain, bien visibles sur l'image X de cet élément, ce qui laisse supposer la fragmentation d'un même ensemble initial." (Figure 3.37) ;
- "des fissures parallèles à l'interface métal/corrosion dans la couche en contact avec le métal sain, pour des stratifications peu développées (deux couches)." (Figure 3.36), (Robbiola, L. et al. 1988, p 212).

Ils proposent alors le mécanisme suivant : "Les fissures se formant dans la couche de précipitation rapide d'oxydes et hydroxydes d'étain pourraient servir de voie d'accès aux éléments corrosifs contenus dans le sol d'enfouissement ainsi qu'aux gaz nécessaires à la formation de certains produits de corrosion. Puis, elles seraient comblées par de nouveaux produits d'altération du cuivre dont la formation et la croissance créeraient une perturbation et une migration de fines couches riches en oxydes et hydroxydes d'étain vers les niveaux supérieurs de stratification. Le cuivre contenu dans ces bandes a pu participer à l'élaboration de cuprite, carbonates et chlorures que l'on observe loin de l'interface métal/corrosion, ce qui expliquerait les très fortes concentrations d'étain (jusqu'à 54 %) localisées au centre des stratifications étudiées." (Figure 3.40). (Robbiola, L. et al. 1988, p213). L'on pourrait désigner ces pustules stratifiées comme pustule type-Fort-Harrouard.



Figure 3.40 Mécanisme de formation des pustules type-Fort-Harrouard (Queixalos, I. 1986, p 66), (Robbiola, L. et al. 1988, p 213).

Les auteurs indiquent que les couches d'étain sont situées bien au-delà de la surface d'origine. Cette remarque nous semble imprécise, voire erronée en raison d'outils de description (outils conceptuels) insuffisants. En réalité, ils signifient par-là que les couches fragmentées riches en étain formées initialement sous la surface de l'objet ont été soulevées par les produits de corrosion du cuivre et sont actuellement situées au-dessus de leur niveau d'origine, par comparaison avec les mêmes couches restées "en place" sur les zones adjacentes de la pustule. Dans ce cas, ces couches riches en étain ne sont pas au-delà de la surface d'origine mais au-delà du niveau d'origine de la surface d'origine. La distinction est importante car il pourrait être possible, dans le cas de couches peu fragmentées de retrouver des détails de surface à la surface ou à l'interface supérieure de la plus éloignée des couches riches en étain. Dans le cas où elle n'aurait pas été détachée de la pustule et ainsi éliminée, cette couche serait susceptible de préserver la surface d'origine.

Mécanismes de corrosion

L.Robbiola rappelle que la géométrie de l'objet influence le type de corrosion que ce soit une forme particulière (les extrémités entraînent une densité d'attaque accrue) ou le rapport surface/épaisseur (un rapport très grand comme sur les objets fins favorise une corrosion lamellaire). (Robbiola, L. 1990, p 69). Il est donc très important de considérer la forme générale de l'objet dans l'observation de la surface corrodée.

L.Robbiola distingue également différentes phases dans la corrosion (Figure 3.41). Ces phases résultent de mécanismes différents (Robbiola, L. 1990, p 144) :

1. **Mécanisme de base** : mécanisme de formation des produits initiaux pour lequel la cinétique réactionnelle est dominée par le processus d'activation à la surface ;
2. **Mécanisme de régulation sous contrôle diffusionnel** : mécanisme sous contrôle de transfert de masse à travers les produits de corrosion déjà formés, conduisant à l'un des deux types de structures ;

3. **Mécanisme de vieillissement** : mécanisme de reprise de la corrosion sous l'effet de contraintes internes.

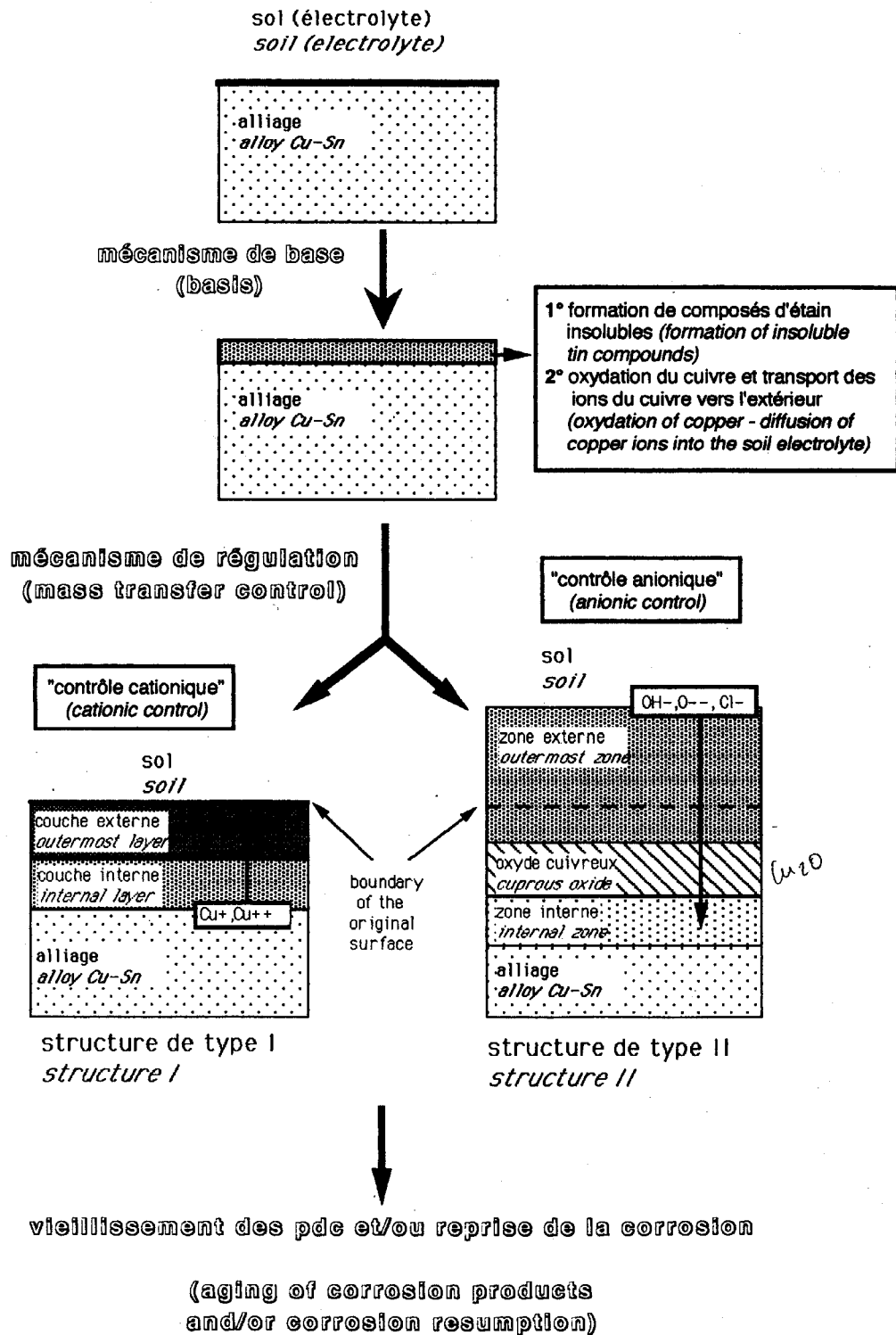


Figure 3.41 Modèle de la formation des patines d'un bronze enfoui dans un sol (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992, p 117).

L.Robbiola a montré l'influence de ces mécanismes sur la conservation de la surface d'origine dans le cas des bronzes.

Mécanisme de base :

"Le mécanisme de base conduit à la formation de produits de corrosion qui respectent le volume de l'objet : il s'agit d'une corrosion interne avec oxydation sélective de l'élément le moins noble (étain) qui forme des composés insolubles, et dissolution de l'élément le plus noble (cuivre). Les composés d'étain très stables, initialement formés au niveau de l'interface zone corrodée/alliage sain, ne participent plus directement au processus de corrosion et au transport du cuivre vers le milieu corrosif (sol). Ils sont donc présents au sein des couches de corrosion au fur et à mesure que l'interface corrosion/alliage se déplace vers l'intérieur de l'objet." (Robbiola, L. 1990, p 181).

Mécanisme de régulation :

"Le processus mis en place vise à réaliser l'équilibre entre le flux d'ions du cuivre produits par la corrosion et le flux d'ions du cuivre injectés dans le milieu." (Robbiola, L. 1990, p182). "La seconde phase traduit une limitation du processus initial par le transport d'espèces réactives à travers la couche de corrosion précédemment formée." (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992, p 118).

L.Robbiola montre que la conservation de la surface d'origine va dépendre des deux mécanismes de régulation proposés :

- Régulation sous contrôle cationique, c'est-à-dire par la migration des espèces cationiques du cuivre issues de la dissolution de l'alliage :

"Les produits de corrosion formés respectent le volume de l'objet à l'abandon ; il y a corrosion interne et remplacement isomorphique de l'alliage corrodé par les produits de corrosion. La limite de la surface à l'abandon équivaut à la limite externe des produits de corrosion (si aucun dépôt soluble n'est présent en surface)".

"Ce mode de régulation conduit à une structure du type : 1 "corrosion généralisée uniforme" si les composés du cuivre sont évacués dans le milieu corrosif. 2. Une couche externe de produits de corrosion du cuivre (plage verte, croûte terreuse) et une couche interne à teneur élevée en élément étain (assimilable à 1.) si les composés du cuivre s'accumulent en surface." (Robbiola, L. 1990, p 185).

Dans les deux cas, la surface d'origine est conservée sur une couche riche en étain qui peut être visible (cas 1.) ou cachée (partiellement ou totalement) par des produits de corrosion du cuivre (cas 2.).

- Régulation sous contrôle anionique, c'est-à-dire par le transport des espèces anioniques telles que les anions oxygène, hydroxyle ou chlorure, provenant de l'environnement :

Il y a "sursaturation importante en ions du cuivre et formation de dépôts de cuivre en surface ou au sein des produits de corrosion déjà formés ; accumulation d'anions chlorures au niveau de la zone corrodée interne en contact avec l'alliage ; les structures et la nature des produits de corrosion sont complexes : association de produits de corrosion à fortes teneurs en étain, avec éventuellement des dépôts "solubles" de produits de corrosion du cuivre (oxyde cuivreux par exemple)."

Deux cas sont alors envisageables :

"si les produits de corrosion sont protecteurs : l'épaisseur corrodée peut être importante mais la corrosion est stabilisée ; si les produits de corrosion ne sont pas protecteurs, les produits de corrosion sont foisonnants, la formation des structures de produits de corrosion est contrôlée par une succession d'équilibres de solubilité, conduisant à une structure stratifiée de plusieurs composés solides."

Il y a alors *"modification du volume par rapport au volume à l'abandon : la surface à l'abandon n'a pas été conservée."* (Robbiola, L. 1990, p 185).

Mécanisme de vieillissement :

"La troisième phase traduit le fait qu'à partir d'un état quasi-stationnaire, une évolution de la corrosion est possible. Cette dernière est la conséquence, soit d'un réarrangement physico-chimique des composés de corrosion, soit d'une évolution du sol archéologique." (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992, p 119).

L'évolution des structures de corrosion peut se produire de deux manières : "1. Vieillessement au niveau des constituants internes au sein même de produits de corrosion ; 2. Reprise soit en relation avec une modification du milieu corrosif, soit sous l'action de contraintes mécaniques internes." (Robbiola, L. 1990, p 186).

Concernant l'impact des mécanismes de vieillissement du premier type sur la conservation de la surface d'origine, L.Robbiola indique n'être pas en mesure de les préciser.

En revanche suite à l'action de contraintes mécaniques internes, la reprise de corrosion suite à une fissuration des couches de corrosion en contact avec le milieu corrosif peut conduire à une modification locale du mécanisme de régulation dans le cas d'une sursaturation en cuivre. Un mécanisme de régulation anionique peut alors s'instaurer et conduire à un bouleversement des couches de corrosion.

Si la sursaturation locale est faible, il se produit une précipitation de produits de corrosion du cuivre dans la fissure et une repassivation locale se produit qui stoppe l'évolution. Ceci explique la présence de strates de produits de corrosion du cuivre adjacentes aux couches résultant du mécanisme de régulation cationique. Un phénomène similaire se produit dans le cas d'une fissuration ne débouchant pas sur la surface externe.

Ce mécanisme de vieillissement explique la présence de couches de composés du cuivre II (malachite par exemple) au sein des couches internes, parfois sous la surface d'origine (Figure 3.42). On peut donc en déduire que la présence de ces composés ne peut pas constituer un indice de la surface d'origine.

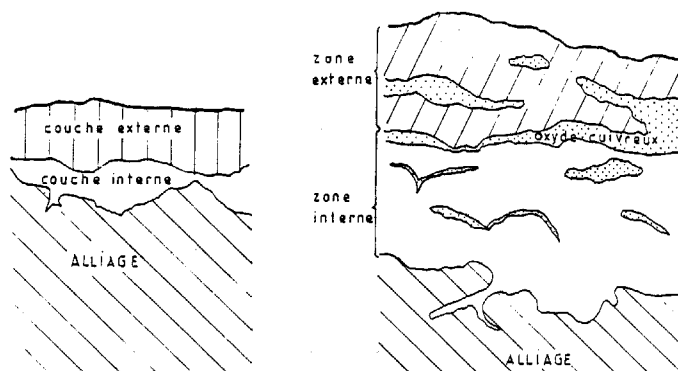


Figure 3.42 Les deux grands types de microstructure de corrosion des alliages Cu-Sn monophasés : à gauche, corrosion généralisée, à droite, cas simple de corrosion localisée (Robbiola, L. 1990, p 118).

L.Robbiola pose l'existence d'une relation entre la composition et la localisation de chaque produit de corrosion au sein des couches de corrosion ; une telle relation semble très intéressante pour une localisation de la surface d'origine.

La composition des produits de corrosion ne détermine pas en revanche certaines propriétés des couches de corrosion comme l'épaisseur ou l'aspect de surface ; " ces propriétés ne sont pas fonction de la composition des produits de corrosion (silicates, phosphates, chlorures, etc.) mais plutôt de la nature des processus de transport mis en évidence et qui ont conduit à leur formation." (Robbiola, L. 1990, p 188). Les deux mécanismes de régulation proposés peuvent conduire à une même morphologie externe.

Ces remarques montrent toute l'importance d'observer également la stratigraphie de la corrosion dans la localisation de la surface d'origine.

Toutes les notions exposées permettent à L.Robbiola de poser un cadre d'étude de la corrosion des métaux anciens. A travers les évolutions des couches de corrosion, ces différents mécanismes ont une importance majeure dans la compréhension de la conservation de la surface d'origine. Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de développer davantage ces mécanismes.

Laitons

En ce qui concerne les laitons, dans une étude menée avec A.Dorigo sur un fragment d'anse en laiton quaternaire (CuSn2PbZn18), on retrouve certaines caractéristiques de la structure de type I définie pour les bronzes. La surface d'origine de ce laiton a été localisée grâce aux décors encore conservés à la surface de cette couche : *"The corroded surface (the patina) is characterised by an optically homogeneous smooth grey-green thin layer preserving the shape of the object (engraving is still present when observed under optical binoculars."* (Dorigo, A. et al. 1998, p 148). La structure de corrosion présente trois couches :

- A. Couche externe gris sombre d'épaisseur 10-20 μm , plus compacte sur sa zone supérieure, qui présente une absence d'étain mais les concentrations relatives des autres éléments métalliques sont sensiblement les mêmes, et des composés du sol ;
- B. Couche fine intermédiaire d'épaisseur inférieure à 5 μm qui présente une très faible concentration relative en cuivre. Les concentrations en Zn et Pb sont respectivement 4 et 60 fois supérieures à celles de l'alliage. Les concentrations en Ca, Si et Fe sont également très supérieures ;
- C. Couche interne d'épaisseur 10-20 μm , présentant une concentration moindre de Zn et de Pb mais une présence de l'étain. Les éléments provenant du sol sont encore présents en concentration moindre.

Contrairement à l'étain, le zinc est en partie dissout par le processus de dézincification. Il ne peut donc constituer un indice de la surface d'origine. Mais dans les couches de corrosion de cet alliage quaternaire (CuSnZnPb), l'étain ne se retrouve pas dans les couches externes comme sur les bronzes. Les résultats publiés ne permettent pas d'affirmer que l'étain puisse constituer un indice valable mais il serait intéressant de le vérifier.

Fer

L.Robbiola a peu étudié la corrosion des objets ferreux. Une étude menée par A.Beaudoin présente les résultats d'observation de structure de corrosion de haches en fer forgé après traitement de stabilisation au sulfite alcalin et nettoyage mécanique jusqu'à une couche noire identifiée lors de la restauration comme la surface originelle (Beaudoin, A. et al. 1997).

Les auteurs ne précisent pas les indices de localisation de la surface originelle mais ils montrent la présence de couches composées principalement de goethite sous la couche noire composée de magnétite (Beaudoin, A. et al. 1997, p 172). La stratigraphie des produits de corrosion restant (analysée par spectrométrie IR) se présente ainsi (Figure 3.43) :

- Couche noire A noire en optique, d'épaisseur 75-250 μm , de composition et de structure cristalline proche de la magnétite (rapports atomiques O/Fe proche de 4/3) ;
- Couche intermédiaire B gris sombre (MEB), plus épaisse 150-400 μm , constituée principalement de goethite répartie en réseaux lenticulés et associée à la magnétite. Ce composé FeO(OH) contient du soufre et du silicium et des traces de chlore ;
- Couche mince C, d'épaisseur 5-25 μm , au contact du métal, qui contient des îlots d'akaganéite FeO(OH) peu chlorurés.

On remarque que la couche A apparaît compacte et que l'interface A/B présente des porosités importantes. Cette couche A est formée de composés moins oxydés que la couche B sous-jacente. Ceci montre que la goethite peut être présente sous la couche de magnétite même dans le cas d'objets très peu corrodés comme celui-ci dont l'épaisseur totale des couches après nettoyage est d'environ 800 μm , soit 0,8 mm.

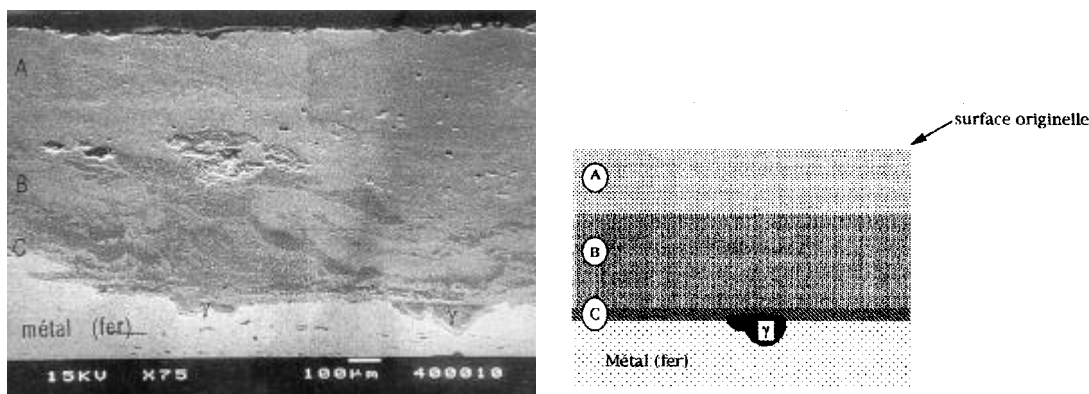


Figure 3.43 Stratigraphie d'une hache en fer forgé après stabilisation au sulfite alcalin et nettoyage mécanique jusqu'à la couche noire identifiée comme la surface originelle. A gauche, image MEB, à droite, schéma des 3 couches identifiées (Beaudoin, A. et al. 1997, p 172).

Terminologie

La notion de surface d'origine chez L.Robbiola est présente dans tous ses travaux que ce soit les bronzes archéologiques ou la statuaire en bronze de plein-air. Le choix initial de terminologie effectué lors de sa thèse était "surface à l'abandon" pour désigner la surface de l'objet lors de son enfouissement ; le terme "surface originelle" correspondant à la surface de l'objet à la fin du processus de fabrication. L.Robbiola ne définit pas davantage aussi il nous semble important d'essayer de déterminer quelle est la nature du concept de surface d'origine chez cet auteur.

Dans une étude de l'altération des statues de Rodin en 1991, L.Robbiola emploie le terme de surface originelle ; dans ce cas de bronzes non archéologiques la surface avant altération atmosphérique est bien la surface de fabrication, donc la surface originelle telle que définie par lui (Robbiola, L. et Hurtel, L.P. 1991), (Robbiola, L. et al. 1993b).

Dans un article paru en français en 1992 dans la Revue d'Archéométrie et présentant les mécanismes de corrosion développés dans sa thèse, L.Robbiola n'emploie aucun des deux termes (surface à l'abandon ou surface originelle) (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992). Seule est mentionnée dans les schémas des figures 1 et 9 une légende intitulée *"boundary of the original surface"* qui n'est pas traduite contrairement à toutes les autres légendes. A quoi attribuer cette absence, ce pourrait être une gêne dans le choix des termes en français (*"original surface"* est communément présent dans la littérature anglaise) ou dans une prudence à ne pas exposer un concept encore peu accepté dans la communauté scientifique (Figure 3.41).

Dans les articles parus en anglais, L.Robbiola emploie *"original surface"* pour désigner la surface à l'abandon (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1993, p158), (Robbiola, L. et al. 1993a). Mais l'utilisation de l'expression *"the limit of the original surface -before its burial- etc."* conduit plutôt à considérer la surface originelle comme une couche particulière dont la limite est conservée (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1993, p 160), (Robbiola, L. et al. 1993a, p 151), (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2091).

Dans son article de 1994 en français, L.Robbiola emploie *"surface à l'abandon"* et *"forme originelle"* dans les acceptions utilisées dans sa thèse (Robbiola, L. 1994b, p 15, 17). Il emploie de même l'expression *"limite de la surface d'abandon"* ; il ajoute dans une note que *"la surface d'abandon est souvent dénommée, à tort dans la littérature, la surface originelle."* (Robbiola, L. 1994b, p 14).

Dans une communication collective en 1995, "surface originelle" est employée (Beaudoin, A. et al. 1997). De même en 1998, à propos de l'étude de la corrosion du rouleau de cuivre de Qumrân, "surface originelle" est employée dans le titre (Bertholon, R. et al. 1998).

Certaines de ses remarques laissent penser que ces "surfaces" sont davantage considérées comme des limites que comme des couches particulières ayant leur propre matériau et d'une certaine épaisseur. La notion de limite est affirmée dans son article de synthèse : *"original surface limit"* ou *"original surface boundary"* (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2090).

3.2.c W.T.Chase (1971-1991)

W.Thomas Chase, conservateur-restaurateur de formation, dirige le Department of Conservation and Scientific Research de la Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution à Washington DC (USA). Il a effectué de nombreuses recherches sur les bronzes chinois et notamment sur l'analyse de leur composition, à la suite des premiers travaux de R.J.Gettens.

Bibliographie consultée : (Gettens, R.J. et al. 1971; Chase, W.T. 1974, 1978; Chase, W.T. et Ziebold, T.O. 1978; Bassett, J. et Chase, W.T. 1991; Chase, W.T. 1991).

W.T.Chase parle d'image miroir à propos de la surface corrodée et de l'interface métal/produits de corrosion car les couches épaisses de corrosion recouvrent des zones profondément corrodées et à l'inverse une fine couche de corrosion repose sur une zone peu corrodée.

Dans le cas des bronzes, W.T.Chase suppose ainsi que le déplacement des atomes de métal se fait principalement verticalement du métal vers l'extérieur et peu latéralement : *"One wonders if, in the usual archaeological bronze corrosion, the original atoms making up the bronze are simply moving outwards into the corrosion crust and staying there ? This idea seems to be behind the regeneration of ancient metal objects by electrolytic reduction."* (Chase, W.T. 1978, p 98).

Cette réflexion est le point de départ d'une courte étude sur la transformation de la géométrie de la surface et du volume de l'objet. Son objectif répond à la question de savoir si les couches de corrosion sont représentatives de la composition du métal. W.T.Chase assume que si les atomes du métal original se retrouvent dans les produits de corrosion, alors il devrait être possible de connaître la composition d'origine du métal par une analyse en profondeur des couches de corrosion. Il ajoute : *"The idea of preservation of the original atoms in corrosion gives us an additional argument for not cleaning off the corrosion crust, since the entire original object is there, just in a slightly different shape."* (Chase, W.T. 1978, p 98).

L'étude de la corrosion des objets est présentée comme essentielle : *"We must look carefully at the evidence of corrosion on our ancient metal objects, and we should examine it as precisely and quantitatively as possible. These studies can lead not only to confirmation of the age and authenticity of an object, but also to some idea of the burial condition, original appearance and shape."* (Chase, W.T. 1978, p 98).

W.T.Chase propose un modèle rendant compte des transformations volumiques de l'objet dues à la corrosion. En partant d'un volume unitaire de métal ($V_o = 4yz$), on peut calculer le volume des produits de corrosion d'après le coefficient d'expansion (RMV) des produits de corrosion, assumant la part respective de chaque produit de corrosion, leur précipitation dans des couches de corrosion (Figure 3.44). Dans l'exemple d'un bronze, W.T.Chase postule que 3/4 des produits de corrosion sont constitués de cuprite et le 1/4 restant de malachite.

Etant donné que le coefficient d'expansion de la cuprite est de 1,674, le volume de cuprite V_c issu du volume V_o de métal est : $V_c = 3yz \times 1,674 = 5,02 yz$. Un calcul similaire avec le coefficient d'expansion de la malachite donne un volume V_m de 3,88 yz.

Si l'on considère que le mouvement des atomes est uniquement perpendiculaire à la surface, V_o , V_c et V_m sont proportionnels aux épaisseurs des couches. On constate que la cuprite englobe la surface d'origine et la malachite forme une croûte au-dessus de la cuprite au-delà de la surface d'origine : *"It can be seen that the cuprite extends both over and under the original surface. The malachite forms a crust over the cuprite, outside of the position of the original surface."* (Chase, W.T. 1978, p 100).

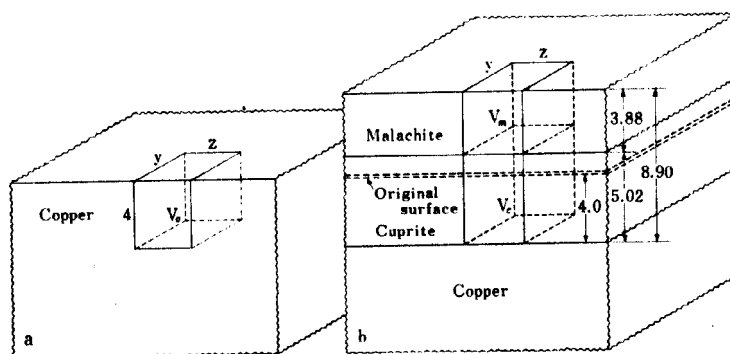


Figure 3.44 Schéma montrant l'accroissement du volume de métal dû à la corrosion d'un bronze (Chase, W.T. 1978, p 101).

Il indique que le calcul inverse est possible : *"Reversing the calculation, working backwards from the corrosion layer thicknesses, we should be able to obtain an estimate of the volume of original metal which has corroded. If a marker of the original surface is present, we can test our estimate against the original metal volume, and see how much of the original metal remains associated with the object."* (Chase, W.T. 1978, p 100). Ici, W.T.Chase introduit la notion de marqueur de la surface d'origine pour connaître le volume initial du métal.

L'utilisation d'un marqueur ne valide sa démonstration que si l'on suppose également que la surface d'origine n'a pas été déplacée, c'est-à-dire si le marqueur indique également le niveau d'origine de la surface d'origine. W.T.Chase n'aborde pas ce point délicat.

Les conséquences de cette augmentation de volume vont être différentes selon la forme initiale de l'objet ainsi que le montre la Figure 3.45. Dans le cas d'une forme courbe (Figure 3.45 c), l'étiement de la couche de corrosion diminue l'augmentation de l'épaisseur.

Dans le cas d'une arête, W.T.Chase propose deux modèles A et B (Figure 3.45 d). Dans le modèle A, il suppose que la corrosion s'effectue perpendiculairement aux deux faces ; l'interface métal/produits de corrosion prend la forme d'un angle droit et la malachite forme alors une protubérance. Dans le modèle B, il suppose que le front de corrosion conserve la courbure de l'arête ; les produits de corrosion forment un arrondi sur l'arête qui correspond davantage aux cas observés sur les objets.

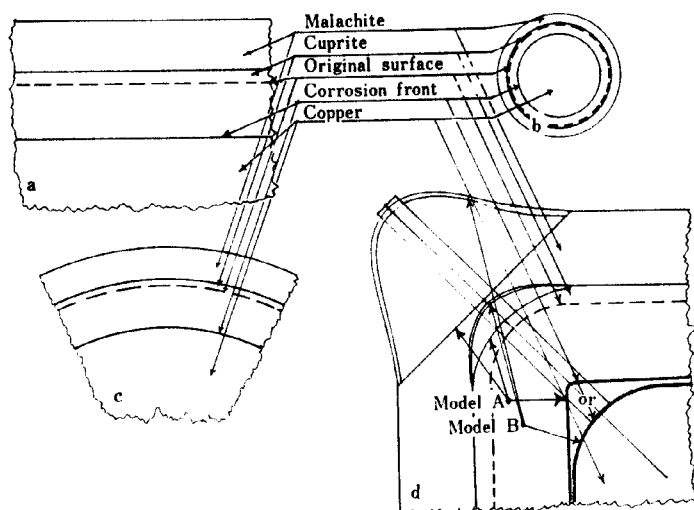


Figure 3.45 Déformation de la forme de l'objet par accroissement du volume des produits de corrosion en fonction de la forme initiale (Chase, W.T. 1978, p 101).

Le clou en bronze de Nuzi, déjà étudié par R.J.Gettens, fournit à W.T.Chase une application pour tester le modèle proposé (Figure 3.46).

Par une méthode graphique de mesure des surfaces, il calcule le volume total des différentes couches et le volume supposé du métal à l'aide des coefficients d'expansion des produits de corrosion considérés.

Pour connaître le volume initial, il mesure le rayon du clou d'après la localisation de la surface d'origine. Mais s'il indique sur le schéma la localisation de la surface d'origine, il ne précise pas quels sont les marqueurs qui permettent de la situer.

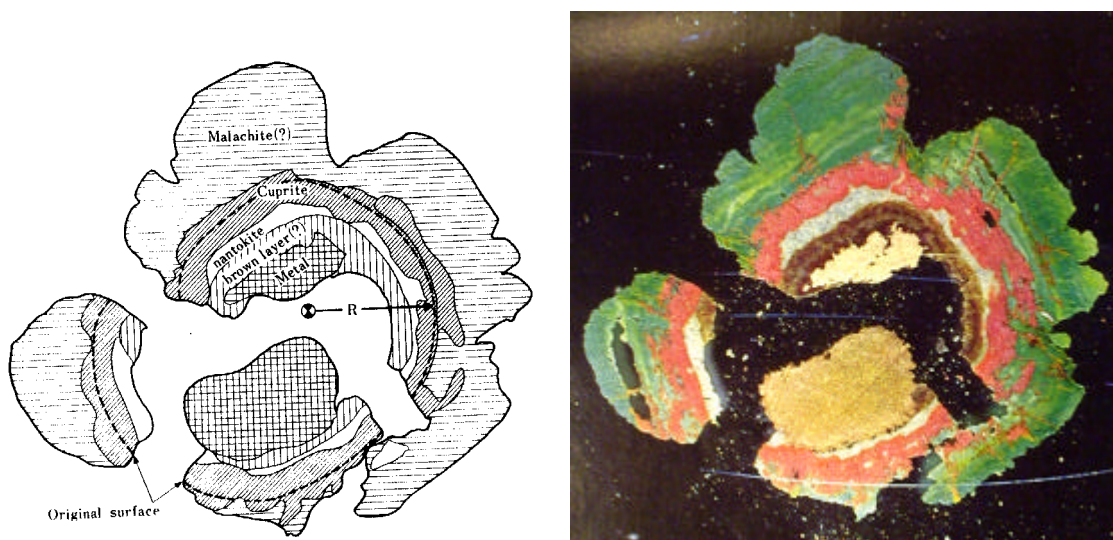


Figure 3.46 Coupe transversale du clou de Nuzi (Chase, W.T. 1978).

La comparaison du volume initial calculé d'après le volume des produits de corrosion avec le volume calculé d'après la localisation de la surface d'origine donne une différence de 6 %. W.T.Chase juge ce résultat très bon et fournit quelques raisons pouvant expliquer la différence : les erreurs de mesure graphique, la présence d'îlots de produits de corrosion différents dans les couches (des îlots de cuprite sont présents dans la couche de malachite et inversement), la nature inconnue de la couche brune (supposée un mélange de Cu et Cu_2O). Dans ces causes possibles, W.T.Chase assume que la surface d'origine ne s'est pas déplacée, ce dont il ne fournit pas de preuve.

Cette étude est intéressante mais il est remarquable que l'objectif initial soit lié à un problème d'analyse et non de connaissance précise de la forme qui ne semble pas ici un problème majeur puisque l'objet corrodé présente "a slightly different shape". La localisation de la surface d'origine est importante pour la connaissance de l'objet et pour la compréhension de la corrosion : *"If we can determine the original metal structure, and the location of the original surface, we can reconstruct what the object looked like when new. Thus we can define the two end points of the corrosion process rather nicely."* (Chase, W.T. 1978, p 104).

Dans le cas des bronzes chinois, le nettoyage est considéré comme une opération subjective surtout lorsque la surface n'existe plus dans sa forme d'origine : *"As with the cleaning of all bronzes - especially when the surface no longer exists in its original form - the point at which cleaning begins and ends is arbitrary and is often left to the discretion of the individual conservator. Although some conservators may intuitively sense many implications of the cleaning of ancient Chinese vessels, the factors that should guide their judgement are not clearly articulated in the literature and are often conflicting."* (Bassett, J. et Chase, W.T. 1991, p 63). Dans cette remarque d'introduction dans un article traitant du nettoyage des bronzes chinois, J.Bassette et W.T.Chase rappellent l'importance de la localisation de la surface d'origine dans la conduite du nettoyage. Mais ce faisant, ils rassemblent en un seul point deux problèmes à notre avis différents : la localisation de la surface d'origine d'une part et le choix du nettoyage d'autre part. Le choix du nettoyage est toujours une décision subjective, voire arbitraire, même lorsque la surface d'origine est localisée. Choisir de nettoyer jusqu'à la surface d'origine est un choix subjectif mais la localisation de la surface d'origine n'est pas une démarche subjective.

Se référant à une terminologie établie pour la conservation des peintures, W.T.Chase précise les différents états d'un objet (Chase, W.T. 1991, p 86):

- *Original condition : the condition of the object when it was new ;*
- *Present condition : what the objects looks like at the present time ;*
- *Actual condition : how much of the original is left and what its state of preservation is.*

L'état d'origine (*original condition*) est le plus complexe. W.T.Chase admet plusieurs conditions d'origine selon les étapes de fabrication et d'utilisation : "*With bronzes one has a series of original conditions. It's useful to think about this in terms of particular objects. With a mirror or a black sword, there is an "as cast" condition, a finished (polished) condition, a patinated condition, and the condition after use.*" (Chase, W.T. 1991, p86). Il faut reconnaître que la multiplicité des états de conservation ne rend pas la notion d'état d'origine très pratique ni très utile. W.T.Chase rappelle l'impossibilité de revenir matériellement à cet état : "*There is no point in trying to bring these bronzes back to their original condition, for their original condition has been altered totally by corrosion and, in some cases, subsequent treatment.*" (Chase, W.T. 1991, p 110).

La cuprite est qualifiée de "*marker layer*" : "*The cuprite marker layer may retain original surface detail.*" (Bassett, J. et Chase, W.T. 1991, p71). De même W.T.Chase est formel lorsqu'il parle de la cuprite comme marqueur de la surface d'origine et il cite de nombreux ouvrages examinés dans d'autres parties du présent mémoire : "*The phenomenon of a marker layer of cuprite, Cu₂O, or copper I oxide lying at the original surface of the antique metal is well known. A particularly good demonstration in this study came from fibulas and other small bronzes that were received as surplus material from an excavation in the Near-East (Gettens, R.J. 1970); On these objects, a nice, compact dark cuprite lies where the original surface was. These are recrystallised 11 % tin bronzes, and the marker layer appears to be cuprite. The phenomenon is also seen on Classical bronzes (Born, H. 1985), Egyptian bronzes (Eichhorn, P. 1985), bronzes from the sea (Formigli, E. 1985), Chinese bronzes, and many objects of pure copper.*" (Chase, W.T. 1991, p 97).

Il cite longuement les travaux de L.Robbiola (en inversant les type I et II par erreur) et avance quelques hypothèses sur la formation de ce produit de corrosion marqueur de la surface d'origine (Chase, W.T. 1991, p 98) :

- La cuprite est formée initialement lors de l'oxydation à l'air de l'alliage "*formation of a marker layer of cuprite on the surface of the copper*";
- La cuprite présente des défauts stoechiométriques et en tant que semi-conducteur joue un rôle membrane dans le transport des ions (ce qui rend compte également de la présence de chlorures au sein des couches de corrosion), "*ionic transport through the membrane, with anions migrating inward and cations outward.*";
- Conservation de la membrane de cuprite au sein des couches de corrosion : "*the membrane remains intact in the absence of disrupting agencies (mechanical damage, sulfides, etc.) and serves to delineate the original surface of the object*".

Il rapporte qu'en cas de présence de sulfures dans l'atmosphère, la couche de cuprite peut être rompue ou même détruite. Enfin, il rappelle qu'il est très délicat de discriminer les patines intentionnelles des couches de cuprite résultant d'une oxydation naturelle.

Mais J. Bassett et W.T.Chase ne précisent pas s'il s'agit de l'interface supérieure de la couche de cuprite ou d'une interface au sein de cette couche. Il propose, avec prudence tout de même, de considérer la cuprite comme "*marker layer*" dans les corrosions de type II (type I dans l'article) (Chase, W.T. 1991, p 102).

Dans le cas de la corrosion de type I (type II dans l'article), W.T.Chase suppose que cette corrosion s'est produite sur une surface déjà patinée. Il ne précise pas les raisons de cette assertion mais il s'agit peut-être d'une extrapolation erronée des travaux de L.Robbiola qui ne soumet pas la présence d'une corrosion de type I à une telle condition préalable (Chase, W.T. 1991, p 103).

Concernant les bronzes à haute teneur en étain qui présentent souvent une corrosion de type I, W.T.Chase admet le même résultat concernant le rôle de marqueur de la cuprite même si la couche composée de cuprite et d'oxyde d'étain présente des propriétés différentes.

La surface d'origine des bronzes chinois est localisée sur une couche d'oxyde d'étain : *"The original surface on Chinese bronzes is often replaced by a smooth and even tin oxide corrosion layer."* (Bassett, J. et Chase, W.T. 1991, p 65). Par cette formulation, les auteurs précisent ce que recouvre la notion de surface d'origine : une couche de surface d'épaisseur finie qui peut être transformée et remplacée.

Une surface polie (rugosité faible) semble être considérée comme un marqueur de la surface d'origine : *"In all cases (except those in which the bronzes have been refinished since excavation, and are thus easily detectable), the shiny surface is clear evidence of very good surface-finishing techniques in antiquity. Corrosion will often preserve a well-finished surface and good surface finishing may also alter or slow the progress of corrosion."* (Chase, W.T. 1991, p 91).

W.T.Chase présente deux études de cas : une cloche chinoise provenant de la tombe du Marquis de Cai (450 av. J.-C.) et un miroir datant de la dynastie Sui (600 ap. J.-C.).

Dans le cas de la cloche, W.T.Chase constate que la couche fine rectiligne est elle-même composée de deux couches : une couche rouge supposée de cuprite et sous celle-ci une couche noire supposée de sulfure de cuivre. Ces couches sont discontinues car perturbées par la corrosion ultérieure de type II (type I dans l'article). W.T.Chase suppose ici la présence d'une patine intentionnelle préalablement à la corrosion : *"Intentional patination might explain the Type II corrosion (lire type I, ndla) and a cuprite marker layer might indicate the original surface of the object."* (Chase, W.T. 1991, p 104).

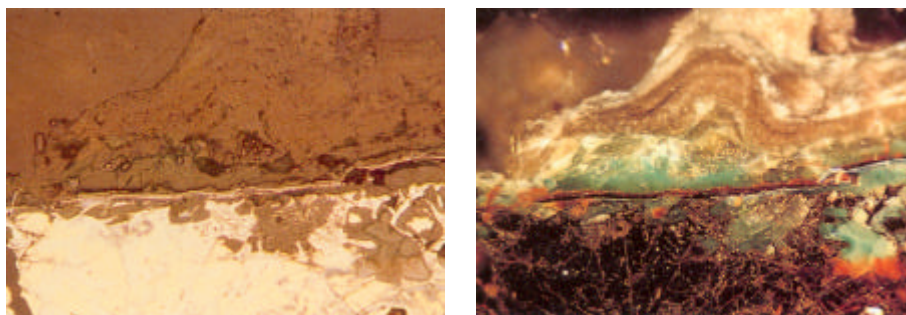


Figure 3.47 Coupe transversale de la cloche de la tombe du Marquis de Cai, à gauche lumière réfléchie, à droite en fond noir (Chase, W.T. 1991, p 105).

Dans le cas du miroir (CuSn24Pb?), W.T.Chase présente plusieurs vues montrant l'ensemble des caractéristiques des couches :

- Couche externe verte très fine (en fait à peine visible sur la Figure 3.49) ;
- Couche rouge dont l'interface inférieure est d'un profil régulière et qui présente une certaine porosité (Figure 3.49) ;
- Couche fine blanche ;
- Couche verte discontinue localement (présence de cuivre redéposé dans les cavités des globules autrefois occupés par le plomb) ;
- Couche orange supposée de cuprite et d'oxyde d'étain présentant une structure métallurgique fantôme avec inclusions de sulfures de cuivre (Figure 3.48 droite) ;
- Couche jaune mixte de métal et de produits de corrosion ;
- Métal sain (en noir sur la Figure 3.49 droite).

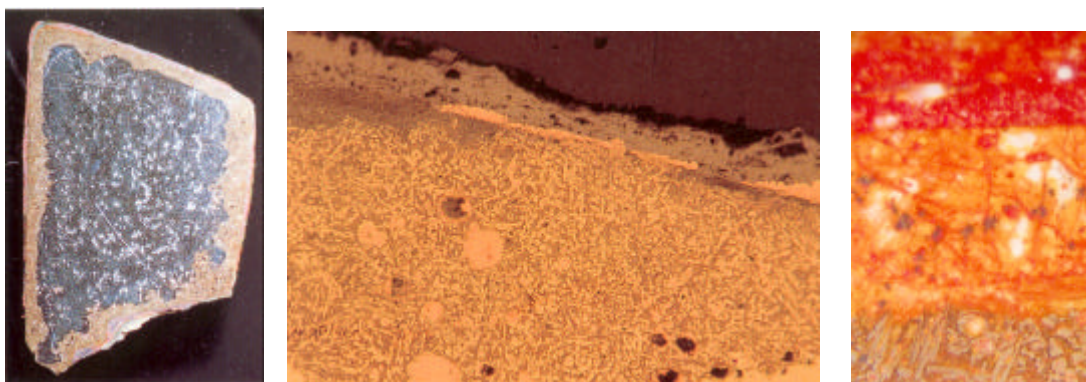


Figure 3.48 Coupes transversales d'un miroir chinois de la Dynastie Sui. A gauche vue (x 5) de la coupe de l'anneau central du miroir : les couches de corrosion sont très fines, la zone jaune correspond à une zone de métal partiellement corrodé, le métal est en gris. Au centre, vue (x 65) montrant une couche de cuivre redéposé entre la zone de métal corrodé et la couche externe de cuprite. Les globules (anciennement remplis de plomb) sont remplis maintenant de cuivre redéposé. A droite, vue (x 223) de la surface, on distingue le métal corrodé en bas, la couche orange de cuprite présentant une structure métallurgique fantôme au centre, la couche externe de cuprite en haut. Des inclusions de sulfures de cuivre d'origine métallurgique sont présentes dans la couche intermédiaire (Chase, W.T. 1991, p 107-108).

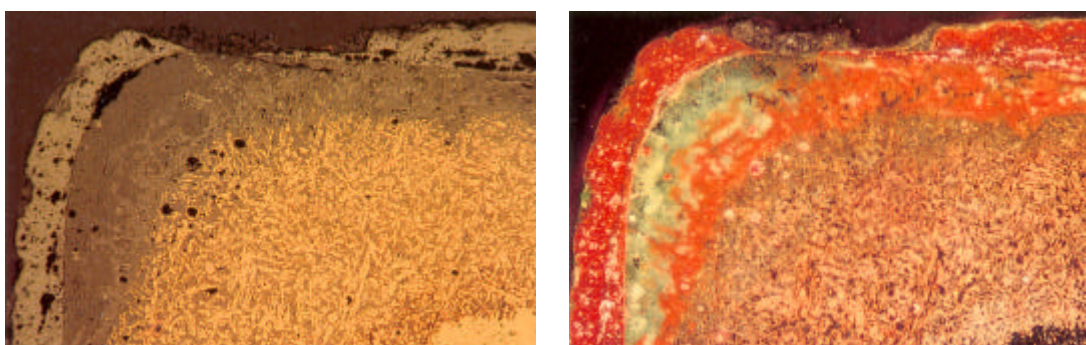


Figure 3.49 Coupes transversales d'un miroir chinois de la Dynastie Sui, à gauche en lumière réfléchie, à droite en fond noir (Chase, W.T. 1991, p 107).

W.T.Chase n'est pas très précis lorsqu'il évoque la localisation de la surface d'origine sur cet objet : "Surface layers can be seen to be preserving the original shape of the piece, with a totally corroded area and an interpenetration zone between the metal and the original surface." (Chase, W.T. 1991, p 106).

Une caractéristique de cet objet est la présence de cuivre redéposé d'une part au sein des couches vertes et orange dans les espaces globulaires occupés par le plomb avant la corrosion (Figure 3.49 droite), et d'autre part sous la forme d'une mince couche présente sous la couche rouge de cuprite (Figure 3.48 centre) : "Redeposited copper is present in holes left by corroding lead, throughout the structure as stringers, and also on the surface as a discontinuous surface layer lying at or near the original surface of the metal ; in all cases, it is probalbly replacing earlier corrosion products of cuprite." (Chase, W.T. 1991, p 106). D'après W.T.Chase, le cuivre redéposé en couche constitue dans ce cas un marqueur de la surface d'origine. Ce phénomène de redéposition est mal connu dans ce cas mais pourrait provenir d'un changement de conditions dû à la pénétration des chlorures dans les couches.

Sans le nommer, le principal marqueur qui permet à W.T.Chase d'identifier la surface d'origine est le profil remarquablement droit d'une couche.

3.2.d F.Schweizer (1970-1998)

François Schweizer, métallurgiste et chimiste de formation, dirige le laboratoire du Musée d'Art et d'Histoire de Genève (Suisse). Ses travaux portent essentiellement sur les problèmes d'analyse des métaux, notamment les objets en argent, mais plusieurs publications abordent les problèmes de conservation et de restauration, notamment la stabilisation des objets ferreux au sulfite alcalin.

Bibliographie consultée : (Schweizer, F. et Witschard, D. 1995), (Schweizer, F. 1991), (Schweizer, F. 1994), (Schweizer, F. 1978; Schweizer, F. et Meyers, P. 1978; Rinuy, A. et Schweizer, F. 1982).

F.Schweizer a étudié les objets provenant d'un site lacustre au bord du Lac de Neuchatel (Suisse) dans le but de rechercher les relations entre la nature des produits de corrosion et les conditions possibles d'enfouissement (Schweizer, F. 1991), (Schweizer, F. 1994).

Ces objets en alliage cuivreux (bronze à l'étain avec comme éléments mineurs l'arsenic, le nickel, le fer et l'antimoine) pouvaient se regrouper selon l'aspect de leur patine. F.Schweizer distingua deux sortes de patines : la patine lacustre (*lake patina*) et la patine terrestre (*land patina*). Le Tableau 3.11 regroupe les informations rapportées par F.Schweizer.

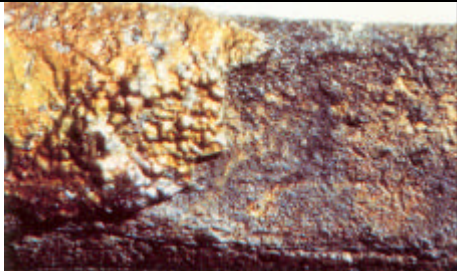

	Patine lacustre Lake patina	Patine terrestre Land patina
		
		longueur environ 2 cm
Aspect	Lisse, dense de 100 à 150 µm d'épaisseur	Épaisse, granuleuse, présence de grains de quartz
Couleur de la surface corrodée	Brun jaunâtre	Vert-bleuâtre
Adhérence	Bonne adhérence sur le métal	
Composition du métal	Cu-Sn, éléments mineurs : As, Ni, Fe, Sb	
Structure métallurgique	Grains avec des macles réguliers, plans de glissement. Martelage et recuits après fonte.	
Produits de corrosion	<ul style="list-style-type: none"> - Chalcopryrite - Sinérite ? 	<ul style="list-style-type: none"> - Malachite - Antlérîte - Posnjakite

Tableau 3.11 Caractères des patines lacustres et des patines terrestres (Schweizer, F. 1991).

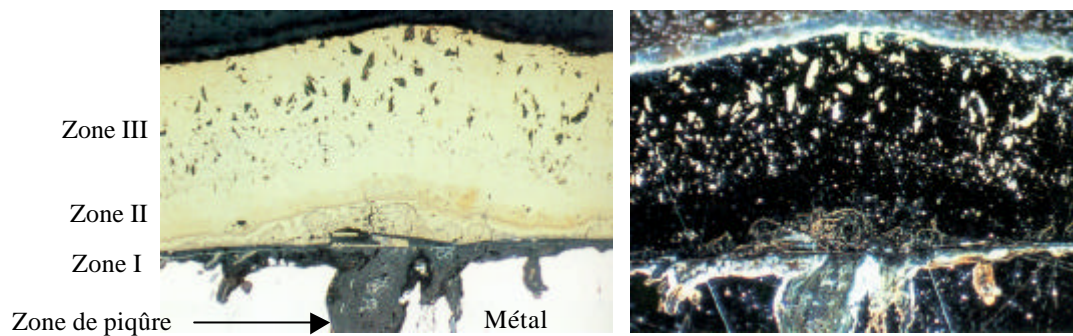


Figure 3.50 Coupe transversale d'une patine lacustre de chalcopryrite formée sur une épingle de bronze (x 340) : à gauche, sans attaque chimique sur fond clair ; à droite, sans attaque chimique sur fond noir (Schweizer, F. 1991, p 39).

F.Schweizer distingue 3 zones (ou couches) dans la stratigraphie des couches de corrosion de la patine lacustre :

- Zone III : poreuse, taille des pores augmentant près de la surface. Composition : Cu, Fe, S ;
- Zone II : régulière, sans inclusion, ni trous . Composition : Cu, Fe, S ;
- Zone I : remplacement pseudomorphique des grains du métal par les produits de corrosion. Composition : Cu, Fe, S, (Sn) ;
- Zone de piqûre : Composition : Cu, Sn, (Fe, S) ;
- Métal.

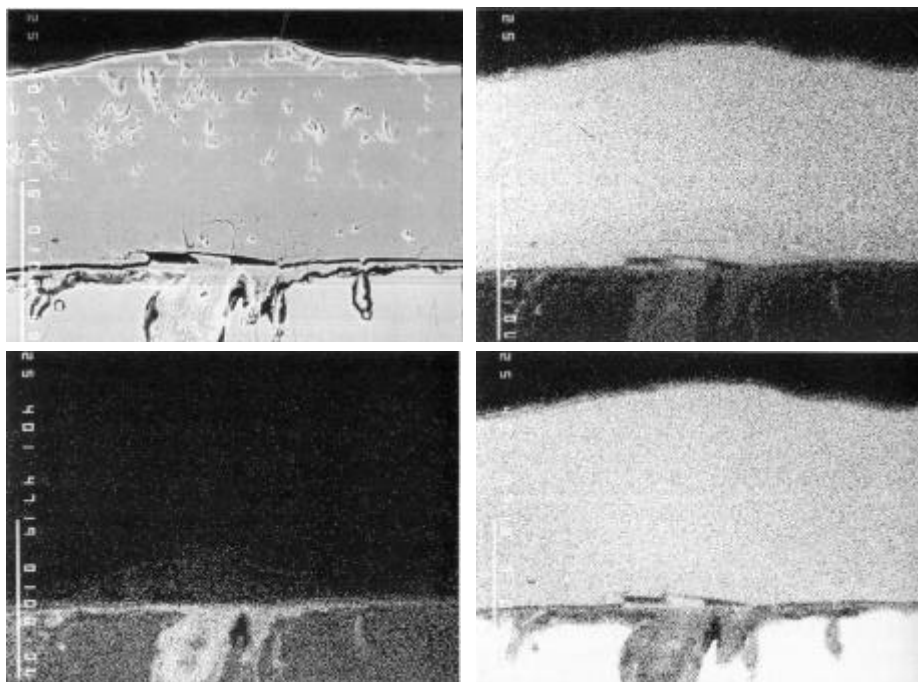


Figure 3.51 Carte de répartition des éléments de la coupe transversale d'une patine lacustre sur une épingle en bronze. Haut à gauche, image MEB en électrons secondaires. Haut à droite, fer (l'image du soufre est identique à celle du fer). Bas à gauche, étain. Bas à droite, cuivre (Schweizer, F. 1991, p 40).

La répartition des éléments montre la présence importante de fer, cuivre et soufre associés dans la chalcopryrite sur les 3 zones dont parle F.Schweizer ; la composition de la patine lacustre est très proche de celle de la chalcopryrite. La zone de piqûre présente un enrichissement net en étain. L'étain se retrouve également en moindre quantité dans la zone III.

La zone I semble désigner la zone située au-dessus du cratère présentant des faciès cristallins (en bas au centre sur la photo de gauche de la Figure 3.50). F.Schweizer attribue cette structure cristalline à un remplacement pseudomorphe du métal: "La première zone, proche du métal, révèle un remplacement pseudomorphique des grains de métal par des produits de corrosion." (Schweizer, F. 1994). Ceci indiquerait que la surface d'origine est située au-dessus de cette zone, et peut-être à l'interface entre la zone I et la zone II mais il ne le précise pas.

Nous ne pouvons discuter en détail la position de la surface d'origine dans ce cas. Aussi ne donnerons-nous que quelques observations :

- Le remplacement pseudomorphique ne semble pas continu dans la piqûre mais seulement présent dans la zone I ;
- La répartition de l'étain correspond à une zone de couleur différente (Figure 3.50) et à une couche (zone de piqûre) où il s'est produit un clivage à l'interface supérieure. La raison précise de ce clivage ne nous est pas connue mais il peut provenir de la préparation de l'échantillon ou de sa dessiccation (Figure 3.51 en haut à gauche).

Ces deux caractéristiques ainsi que le profil rectiligne remarquable de l'interface zone I/zone de piqûre pourrait indiquer que la surface d'origine correspond à cette interface.

Il reste à expliquer la présence de l'étain dans la zone I et la structure cristallisée de cette zone. L'étain est en concentration faible dans la zone I ; il pourrait provenir de la zone de piqûre et se serait retrouvé inclus dans les cristaux formés. La présence de cette structure cristalline nous semble en effet davantage provenir d'une cristallisation secondaire plutôt que d'un remplacement pseudomorphe. Le fait que cette structure cristalline ne se retrouve pas dans la zone de piqûre montre qu'il y a eu mise en solution dans la piqûre et cristallisation au contact des couches supérieures de la zone II. Cette cristallisation secondaire constituerait une évolution de la structure corrodée de départ ; elle engendre une contrainte sur les couches de corrosion primaires (Zone II et III) qui se traduit par un léger soulèvement de celles-ci.

La très faible profondeur de dissolution du métal par rapport à l'épaisseur des couches formées s'expliquerait par la forte concentration d'éléments provenant du milieu (fer et soufre).

L'objectif de l'étude de F.Schweizer était de montrer les liens entre la nature de la patine et l'environnement. Il apparaît que la nature de la patine n'est pas liée à la composition du métal mais plutôt à la nature du milieu. La patine lacustre a été formée dans un milieu anaérobie riche en matières organiques en présence de bactéries sulfato-réductrices. La patine terrestre a été formée dans un sol en contact avec l'air et provient de l'oxydation des composés de la patine lacustre. Cette description de patine est également précieuse pour discuter de la localisation de la surface d'origine.

3.2.e B.Knight (1982-1995) B.Scott (1989)

Barry Knight

Barry Knight, chimiste, a travaillé au Ancient Monuments Laboratory dépendant de l'English Heritage à Londres (Royaume-Uni). Bibliographie consultée : (Clarke, R.W. et Blackshaw, S.M. 1982, 21), (Knight, B. 1982), (Knight, B. 1990), (Knight, B. 1995).

Dans quelques articles, B.Knight décrit la structure des objets en fer corrodé en proposant la stratigraphie résumée dans le Tableau 3.12.

Dans une discussion, B.Knight rappelle que la surface d'origine est souvent localisée à la limite entre les couches de goethite et de magnétite sur les objets en fer : "*With experience, you can see a difference between the layers. It might be said that the original surface is the boundary between the goethite layer, which appears reddish-brown, and the magnetite layer, which appears greyish-black. You can see this boundary quite clearly under the microscope as you clean down with the air-abrasive. That rather begs the question of whether it is the original surface, but you can distinguish the layers.*" (Clarke, R.W. et Blackshaw, S.M. 1982, p 21).

B.Knight suggère l'existence d'une couche intermédiaire de maghémite entre la couche de magnétite et de goethite. Il précise que l'identification de la maghémite par diffraction X n'est pas certaine car le

spectre obtenu recouvre celui de la magnétite. Dans l'hypothèse où la maghémite serait présente, elle pourrait n'être que peu cristallisée, ce qui expliquerait la difficulté de sa détection à la diffraction X (Knight, B. 1982, p 50).

Produits de corrosion <i>corrosion products</i>	Propriétés <i>properties</i>	Nature de l'interface <i>boundary</i>	
Noyau métallique <i>Iron core</i>			Dans le cas d'un objet non complètement minéralisé Présence d'akaganétite à l'interface
Couche de magnétite <i>Magnetite layer</i>	Gris sombre <i>dark grey</i> Magnétique <i>magnetic</i>	Limite nette (surface d'origine) <i>Sharp boundary (original surface)</i>	
Couche de maghémite <i>Maghemite layer</i>	Brun sombre <i>dark brown</i> Magnétique <i>magnetic</i> Présence de sédiments <i>Soils minerals included</i>		Couche parfois absente sur certains objets
Couche de goethite <i>Goethite layer</i>	Brun-orangé <i>Orange-brown</i> Présence de sédiments <i>Soils minerals included</i>	Limite floue <i>Fading boundary</i>	

Tableau 3.12 Stratigraphie type d'un objet en fer provenant de milieu terrestre humide et aéré (d'après Knight, B. 1982).

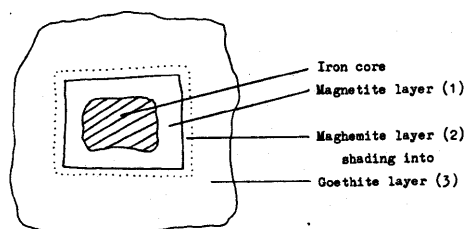


Figure 3.52 Stratigraphie type de la corrosion d'un objet en fer provenant de milieu terrestre aéré (Knight, B. 1982, p 50).

Dans un article plus tardif, B.Knight indique toujours la présence des couches de magnétite et de goethite dont l'interface représente la surface d'origine : "The outermost layer consists of a mixture of goethite and soil minerals such as sand (quartz) and clays. Below that is a layer of magnetite : the interface between the goethite and magnetite layers represents the original surface of the object. Finally, there is the unoxidised iron core. As corrosion proceeds the iron core gets smaller as the magnetite layer extends inwards and the goethite layer grows outwards." (Knight, B. 1990, p 39). Mais B.Knight n'évoque plus la couche intermédiaire de maghémite.

B.Scott

B.Scott évoque la surface d'origine dans un article consacré à la conservation de structures métallurgiques dans le fer forgé corrodé : "Corrosion products themselves can retain the original

topography of the metal they have replaced." (Scott, B. 1989, p 8). Il évoque des objets en argent et en fer, mais n'apporte pas de précisions. En revanche, il introduit une classification de la manière dont des éléments de la structure métallurgique du fer forgé peuvent être conservés dans les couches de corrosion :

- Structures résiduelles (*remanent structures*) : grains complets ou agrégats de grains subsistants intacts, mais qui peuvent être isolés du noyau métallique principal ;
- Structures partiellement pseudomorphes (*partial replacement structures*) grains ou fragments de grains et d'agrégats de grains dans lequel plus de 50 % du grain a été transformé en produits de corrosion ;
- Structures fossiles (*fossil structures*) : zones de la structure métallurgique d'origine dont seule la forme est conservée dans les produits de corrosion et dans lesquelles aucun métal ne subsiste.

Selon B.Scott, la formation et la conservation de structures fossiles au sein des couches de corrosion dépend du degré de cohérence des produits de corrosion. Lorsqu'il y a orientation sur des cristaux individuels, le développement d'une couche d'oxyde épitaxique explique la conservation de la forme des grains de ferrite. Les structures fossiles les plus évidentes surviennent dans des couches de corrosion homogènes, même si une certaine désagrégation physique s'est produite (Scott, B. 1989, p13). Mais des structures propres à la corrosion peuvent également être présentes comme les structures de bandes.

B.Scott rappelle que la conservation de ces produits de corrosion est très importante pour l'étude métallurgique et que les produits de corrosion ne doivent donc pas être éliminés : "*Furthermore, even where the greater part of original metal survives, the corrosion capsule can retain valuable information concerning the structure at the original metal surface, particularly important, for example, in differentiating between carburisation of the artefact and uneven carburisation of the original stock.*" (Scott, B. 1989, p 13). Dans cette optique, l'on peut ajouter aux propos de B.Scott que la localisation précise de la surface d'origine au sein des couches de corrosion permettrait de la mettre au jour et, pourquoi pas, de réaliser une étude de la surface par une préparation adéquate directement sur l'objet. Ceci est très intéressant lorsqu'il n'est pas possible de sectionner l'objet pour l'étude métallographique.

3.2.f C.Degrigny (1990-2000)

Christian Degrigny, électrochimiste, débuta ses travaux par l'étude de la corrosion des alliages légers provenant d'épaves aéronautiques au laboratoire EDF-Valecra. Il travailla initialement sur le patrimoine industriel ou musical, ainsi que les objets d'art mais étudia ensuite les objets archéologiques notamment le plomb ainsi que les métaux ferreux provenant de milieux marins. Ses recherches actuelles au Laboratoire Arc Antique de Nantes (France) concernent principalement les inhibiteurs de corrosion, les matériaux composites, l'optimisation des traitements électrolytiques et également le patrimoine musical.

Bibliographie consultée : (Degrigny, C. 1990), (Degrigny, C. 1991), (Degrigny, C. et al. 1993), (Degrigny, C. 1995), (Degrigny, C. et al. 1995), (Degrigny, C. et al. 1996), (Guilminot, E. et al. 1998), (Degrigny, C. et Le Gall, R. 1999), (Argyropoulos, V. et al. 1999), (Bobichon, C. et al. 2000).

Dans une étude des objets en plomb, CD précise que les détails de surface sont conservés dans des couches pulvérulentes : "*These lead objects have been damaged further, and show powdering and cracking of the superficial corrosion layers containing surface details such as inscriptions and decorations.*" (Degrigny, C. et Le Gall, R. 1999, p157). Les objectifs du traitement comprennent la préservation des détails de surface mais aucune indication n'est donnée sur la localisation de la surface d'origine parmi les couches de corrosion.

Chapitre 4 La localisation de la surface d'origine : bilan

Dans ce chapitre, nous présentons un bilan des indications relatives à la surface d'origine, relevées dans les ouvrages consultés.

Puis nous chercherons ensuite à mettre en perspective historique l'évolution de cette notion et des recherches ou des débats auxquels elle a donné lieu.

4. 1 Indices de localisation proposés dans la littérature consultée

La notion de surface d'origine apparaît très tôt dans l'histoire de la restauration : il semble que l'on doive à G.A.Rosenberg le premier emploi de cette notion dans l'approche de la corrosion et de la restauration en 1917.

Curieusement la surface d'origine sera peu évoquée jusqu'aux années 1950. Avec les travaux de A.France-Lanord, R.M.Organ et H.Jedrzejewska, la surface d'origine est l'objet d'une attention particulière. Une première terminologie se met en place : surface primitive et épiderme sont les deux termes principalement employés avec celui de "*original surface*". Mais la notion de surface primitive est imprécise car elle peut désigner tantôt la surface de fabrication, tantôt la surface après utilisation c'est-à-dire lors de l'abandon de l'objet.

Conformément à la notion d'épiderme, la surface d'origine est considérée comme une couche particulière de la corrosion ("*marker layer*" de T.Chase). Progressivement sont proposés des indices permettant dans quelques cas de localiser cette couche.

Dans les années 1990, apparaît une nouvelle définition de la surface d'origine qualifiée alors de "surface originelle" (C.Relier et R.Bertholon) ou de "surface à l'abandon" (L.Robbiola). La surface d'origine est alors définie en référence à un moment précis de l'histoire de l'objet : son abandon. Une autre notion apparaît : celle de limite abstraite. La surface originelle est considérée comme une surface géométrique et peut être recherchée en fonction d'indices liés aux couches de corrosion.

Dans les tableaux présentés ci-dessous, les indices relevés dans la littérature sont classés premièrement par type, puis par métal. Ce classement permet de mettre en évidence des indices semblables employés sur différents métaux dans la localisation de la surface d'origine.

Profil d'une surface remarquable - Rugosité faible

Métaux	Références bibliographiques
Alliages argent-cuivre	<ul style="list-style-type: none"> présence d'une surface lisse du noyau métallique due à un mécanisme de corrosion sélective (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 17)
Bronzes et alliages cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> présence d'une "<i>enamel-like patina</i>" (Rathgen, F. 1905, p 35) (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 17), (Gettens, R.J. 1970, p 59), présence à la surface visible (Cronyn, J.M. 1990, p 220), (Eichhorn, P. 1985, p 161), (Scott, D.A. 1991, p 43) patine (Robbiola, L. 1990, p 67)
Bronzes à forte teneur en Sn	<ul style="list-style-type: none"> avec conservation du poli d'origine (Lucas, A. 1932, p 97), (Gettens, R.J. 1970, p 60)
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> profil d'une surface remarquable à la surface externe (Cronyn, J.M. 1990, p 204)

Tableau 4.1 Profil remarquable de surface correspondant avec la surface d'origine.

Dans ces tableaux, ont été rassemblés la plupart des citations concernant la localisation de la surface d'origine. Il arrive que des auteurs citent les travaux d'autres auteurs précédents ; dans ce cas, toutes les citations sont mentionnées. En effet, le fait qu'un auteur reprenne à son compte une information déjà

publiée indique qu'il est en accord avec ce point de vue (à moins qu'il n'exprime un avis contraire ou nuancé bien évidemment).

Lorsqu'il est fait référence à une propriété qui ne constitue pas un indice, la cellule correspondante du tableau est indiquée en grisé.

Profil d'une interface remarquable	
Métaux	Références bibliographiques
Argent	<ul style="list-style-type: none"> • présence d'un moule formé par les concrétions en milieu marin, (Hamilton, D.L. 1976, p 68 et 83) • au sein du chlorure d'argent, en milieu terrestre (Charalambous, D. et Oddy, W.A. 1975), (Organ, R.M. 1976)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> • au sein de la couche de cuprite, (Organ, R.M. 1963) (Organ, R.M. 1970), (Jedrzejewska, H. 1961, p 137), (Jedrzejewska, H. 1964) (Eichhorn, P. 1985, p 161) • à la surface de la cuprite "<i>the smooth and shiny surface of cuprite</i>" (Jedrzejewska, H. 1961, p 137) • surface lisse avec un éclat (Born, H. 1993) • présence sur un bronze en milieu marin aérobie Riace (Formigli, E. 1985) • (Scott, D.A. 1991, p 43)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin, la concrétion formée de sédiments marins et de sulfures de fer constitue un moule de la forme d'origine (Dowman, E.A. 1970, p 46), (Stambolov, T. 1985, p 133), (Hamilton, D.L. 1976, p 11) • sur le fer forgé en milieu marin (Pearson, C. 1987, p 77) (Cronyn, J.M. 1990, p 185)
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> • présence d'une interface au sein d'une couche de carbonate de plomb (cérussite) et d'hydroxycarbonate de plomb (hydrocérussite) : pas de localisation précise (Werner, A.E. 1965) • citation des travaux de Mazaneth (Stambolov, T. 1985) • (Scott, A. 1926, p 32)

Tableau 4.2 Profil d'une interface correspondant à la surface d'origine.

La reconnaissance de la surface d'origine est fréquemment liée à l'observation d'un profil remarquable d'une surface ou d'une interface (Tableau 4.1 et Tableau 4.2). Une surface lisse, qualifiée de patine et souvent comparée à la surface d'un email, est reconnue intuitivement comme une fossilisation de la surface d'origine. De la même manière, un profil d'interface remarquable est souvent interprété comme le profil subsistant de la surface d'origine.

La présence de décors est très souvent citée dans la localisation de la surface d'origine (Tableau 4.3).

La présence d'une dorure est souvent indiquée comme un cas de conservation de la surface d'origine ; ce qui permet d'en déduire que la surface est alors considérée comme une couche (ou des couches) et non comme une limite abstraite.

Les traces de fabrication et d'utilisation représentent un indice du même type (Tableau 4.4).

Lorsque ces indices sont mentionnés, il n'est jamais précisé que la présence d'un décor gravé ou d'une trace de fabrication ou d'utilisation dépend d'une étape intermédiaire. Cette étape est la reconnaissance d'une forme particulière et son identification comme résultant d'un décor ou d'une trace de fabrication.

Cette étape de reconnaissance et d'interprétation ramène le cas des décors gravés ou des traces diverses au cas plus général d'un profil remarquable. Nous reviendrons sur ce point dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Décors	
Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux	<ul style="list-style-type: none"> décors divers dont dorure et placages (argenture, étamage) (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Alliages cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> décors d'incrustation avec déformations possibles (Cronyn, J.M. 1990, p 220)
Alliages or-cuivre	<ul style="list-style-type: none"> dorure par <i>depletion gilding</i>, la couche de dorure (alliage enrichi en or) peut être soulevée et recouverte de produits de corrosion du cuivre (Scott, D.A. 1991, p 46), (Scott, D.A. 1983)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> décors divers (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p11), (Jedrzejewska, H. 1964), (Born, H. 1985, p 89), (Brachert, T. 1985, p 79), (Robbiola, L. 1990, p 67) dorure et placages (argenture, étamage) présents au sein des couches d'oxydes (Lucas, A. 1932, p95), avec déformations possibles (Cronyn, J.M. 1990, p 220), (France-Lanord, A. 1964), (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187), (Oddy, W.A. et Meeks, N.D. 1982) la dorure adhère souvent davantage aux couches supérieures qu'aux couches inférieures (Jedrzejewska, H. 1976, p 103)
Laitons	<ul style="list-style-type: none"> présence d'une gravure (Dorigo, A. et al. 1998)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> décor d'incrustation (Organ, R.M. 1976, p 137), (Brachert, T. 1985, p 159) présences d'incrustations et de placages (Cronyn, J.M. 1990, p 190)

Tableau 4.3 Décors révélant la surface d'origine.

Traces de fabrication - Traces d'utilisation	
Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux, non précisé	<ul style="list-style-type: none"> assemblages, contact entre des parties (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> traces d'outils et autres traces de fabrication (<i>Tool mark or other signs of workmanship</i>) (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p11), (Jedrzejewska, H. 1964), (Born, H. 1985, p 89), (Robbiola, L. 1990, p 67) sur un bronze en milieu marin (Riace) (Formigli, E. 1985)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> rayures (<i>scratches</i>) (Jedrzejewska, H. 1964), (Robbiola, L. 1990, p 67)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> traces d'abrasion (<i>grinding marks</i>) sur une couche de magnétite (O'Connor, S. 1992a)

Tableau 4.4 Traces de fabrication ou d'utilisation révélant la surface d'origine.

Cohésion des couches de corrosion	
Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux, non précisé	<ul style="list-style-type: none"> (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> la cuprite est rarement pulvérulente au-dessous de la surface d'origine (Jedrzejewska, H. 1964)
Fer forgé	<ul style="list-style-type: none"> (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 198)

Tableau 4.5 Cohésion des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine.

Dureté	
Métaux	Références bibliographiques
Argent	<ul style="list-style-type: none"> en milieu marin, la couche de chlorure/bromure/sulfure d'argent est moins dure que les concrétions (MacLeod, I.D. et North, N.A. 1979)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> patine dure (<i>hard patina</i>) (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p36), patine dure et brillante (Salin, E. et France-Lanord, A. 1946, p277), (Hughes, R. 1993, p 6) la surface d'origine plus dure que les produits de corrosion externes (Brachert, T. 1985, p 79)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> en milieu marin, concrétions plus dures que les produits de corrosion (North, N.A. 1976, p253), les concrétions seraient plus dures que les produits de corrosion internes (hypothèse de l'auteur d'après les constatations de D.L.Hamilton) (Hamilton, D.L. 1976, p 72) dans le cas d'une patine de feu (<i>Brandpatina</i>) les produits de corrosion situés au-dessus seraient moins durs (Eichhorn, P. 1975) une couche dure et peu poreuse correspond à la surface d'origine (Salin, E. et France-Lanord, A. 1943, p 27)

Tableau 4.6 Dureté des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine.

Compacité	
Métaux	Références bibliographiques
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> la surface d'origine apparaît compacte (Eichhorn, P. 1985, p161), (Born, H. 1993, p 29), (Scott, D.A. 1991, p 43), (Hughes, R. 1993, p 6) la cuprite de la surface d'origine est compacte (Chase, W.T. 1991, p 98) la cuprite primaire est plus compacte que la cuprite secondaire (Cronyn, J.M. 1990, p 217)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> compacité de l'épiderme (France-Lanord, A. 1985, p 359), de la couche supportant la surface originelle (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 198)

Tableau 4.7 Compacité des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine.

Dureté, cohésion et compacité sont également évoquées pour localiser la surface d'origine (Tableau 4.6, Tableau 4.5 et Tableau 4.7). Malgré l'intérêt de ces indices, il est très difficile de retirer des indications précises en l'absence de références et de méthode de description.

Alors que la compacité des couches de corrosion est décrite sans beaucoup de précision, notamment sur les conditions de son évaluation directe, cette même propriété a depuis longtemps été remarquée grâce à l'observation des radiographies X (Tableau 4.8). De nombreux conservateurs-restaurateurs connaissent et emploient cet indice notamment dans le cas du fer forgé trouvé en milieu terrestre.

Ce décalage entre l'imprécision de l'évaluation directe de la compacité et la reconnaissance facile de cette propriété sur une radiographie X résulte nous semble-t-il d'une difficulté dans la description. La compacité est "visible" sur la radiographie X alors qu'elle l'est très difficilement par l'observation directe.

Compacité - Densité (visible à la radiographie X)

Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux, non précisé	<ul style="list-style-type: none"> • couche de corrosion correspondant à la surface d'origine visible à la RX (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> • ligne blanche visible à la radiographie X : indication d'un placage (cuivrage, étamage) (Corfield, M. 1982, p 11)
Fer forgé	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu aéré, couche de magnétite visible à la radiographie X (Cronyn, J.M. 1990, p 184), (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 198), • couche visible à la radiographie X sans précision (Eichhorn, P. 1975) • en milieu gorgé d'eau, couche plus dense de sidérite (O'Connor, S. 1992a)

Tableau 4.8 Compacité des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine.

Clivage - Séparation entre les couches

Métaux	Références bibliographiques
Argent	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin, le clivage entre produits de corrosion et concrétions désigne cet interface comme la surface d'origine (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 91) • en milieu terrestre, un clivage se produit au sein de la couche de chlorure d'argent et désigne la surface d'origine (Cronyn, J.M. 1990, p 232)
Alliage cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin, entre la concrétion et la surface d'origine (sans précision) (Hamilton, D.L. 1976, p 57)
Bronzes à forte teneur en Sn	<ul style="list-style-type: none"> • détachement des produits de corrosion en écaille (Lucas, A. 1932, p 97) • la surface d'origine est localisée entre la couche de cuprite et la couche de carbonate grâce à un clivage (Gettens, R.J. 1969, p 182)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> • "couche de clivage" (<i>cleavage layer</i>) (Organ, R.M. 1963) • séparation dans la couche rouge (<i>separation in the red layer</i>) (Jedrzejewska, H. 1961, p 137), (Jedrzejewska, H. 1964), au sein de la couche de cuprite (Cronyn, J.M. 1990, p220), (Fendel, H. 1994, p124), (Born, H. 1985, p 92), (Eichhorn, P. 1985, p161)
Fer (fonte et fer forgé)	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin, des fractures se produisent selon la surface d'origine (Cronyn, J.M. 1990, p 193) • en milieu gorgé d'eau terrestre, clivage entre la couche noire de sidérite et les autres couches (O'Connor, S. 1992b) • un clivage se produit après réduction au plasma et correspond à la surface d'origine (Meyer-Roudet, H. 1999, p 154)

Tableau 4.9 Clivage entre des couches au niveau de la surface d'origine.

Le clivage entre différentes couches est un indice repéré très vite sur les bronzes (Tableau 4.9). Cet indice est associé à un profil remarquable des couches séparées.

Il est souvent fait mention qu'une réduction des produits de corrosion conduit à révéler la surface d'origine, que ce soit des réductions par réactifs chimiques en milieu liquide (voir l'action du dithionite de sodium sur le cuivre, (MacLeod, I.D. 1987)), par réduction électrolytique (voir réduction du chlorure d'argent) ou en milieu gazeux (voir réduction des oxydes de fer par traitement thermique dans

l'hydrogène ou dans un plasma froid). Il est probable qu'il existe une particularité à cette interface pour permettre ce phénomène. Les clivages observés ne seraient qu'une partie observable d'un phénomène de faible adhérence des couches propre à la surface d'origine.

Propriétés physiques des couches de corrosion - structure cristalline et métallurgique

Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux, non précisé	<ul style="list-style-type: none"> différence de "texture" entre les couches (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> taille des cristaux : les cristaux de cuprite sont plus gros au-dessus qu'au-dessous de la surface d'origine (orientation des cristaux de cuprite de part et d'autre de la surface d'origine à étudier) (Organ, R.M. 1988, p 431)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> structure de bandes présente sous la surface d'origine (Scott, D.A. 1985, p 55) présence d'une structure métallique "fantôme" au sein des couches de corrosion (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187), sous une couche passive, patine (Robbiola, L. 1987, p 9), bronzes biphasé avec surface à éclat submétallique (Robbiola, L. 1990, p 129)

Tableau 4.10 Structure cristalline et métallurgique permettant la localisation de la surface d'origine.

Couleur -Eclat

Métaux	Références bibliographiques
Alliages cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> dépôt noir ou vitreux (iridescent) attribué à la présence de peintures ou de vernis (Cronyn, J.M. 1990, p 220)
Bronzes : couche de corrosion noire ou brune au sein de la couche de cuprite	<ul style="list-style-type: none"> ligne noire (<i>a dark line which represents the original surface of the metal.</i>) (Organ, R.M. 1963), (Jedrzejewska, H. 1964) couche brune d'oxyde cuivreux (<i>brownish colored copper oxide surface</i>) (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 11, 17). couche attribuée à la présence de ténorite, marque la surface d'origine même en cas de déplacement (Born, H. 1985, p 92) (Jaro, M. 1985, p 145), (Eichhorn, P. 1985, p 161) la cuprite externe est rouge orangé, la cuprite interne rouge brun (Born, H. 1993, p 29) sombre (Chase, W.T. 1991, p 98)
Bronzes :	<ul style="list-style-type: none"> couche de couleur brune sur couche bleu vert pulvérulent : la surface d'origine est sur la couche brune (Brachert, T. 1985, p 79)
Bronzes : éclat	<ul style="list-style-type: none"> éclat d'origine (brillant ou mat) conservé sur la couche de cuprite brun-rouge (Born, H. 1993, p 29) éclat conservé sur un bronze en milieu marin (Riace) (Formigli, E. 1985) poli conservé par la corrosion (Chase, W.T. 1991, p 91)
Bronzes à haute teneur en Sn : couleur grise (pseudo-étamage)	<ul style="list-style-type: none"> surface grise à éclat submétallique (Robbiola, L. 1990, p 129) (Cronyn, J.M. 1990, p218), (Hughes, R. 1993, p6), (Bassett, J. et Chase, W.T. 1991, p 65)

Tableau 4.11 Couleur et éclat des couches de corrosion indiquant la localisation de la surface d'origine.

La présence de structure cristalline fantôme conservée au sein des produits de corrosion a été repérée grâce à l'étude de coupes transversales de la stratigraphie de la corrosion (Tableau 4.10). Cette curiosité a été observée depuis longtemps mais n'a pas toujours été associée à la localisation de la

surface d'origine probablement parce que les chercheurs étudiant la métallurgie ancienne ont souvent vu ceci pour une simple curiosité et recherchaient davantage des zones non corrodées pour leur expertise. La localisation de la surface d'origine ne faisait pas partie de leurs préoccupations. Quant aux conservateurs-restaurateurs, ils étaient rarement associés à ces recherches jusqu'à ces dernières années.

La couleur est un critère important de détermination car elle est souvent employée pour proposer une hypothèse sur la nature des composants majeurs d'une couche de corrosion (Tableau 4.11). L'éclat est, quant à lui, souvent associé au profil de surface.

Composition chimique	
Métaux	Références bibliographiques
Fer	<ul style="list-style-type: none"> le composé le moins oxydé est sous la position de la surface d'origine alors que le composé le plus oxydé est au-dessus (Turgoose, S. 1989, p 30)
Fer : couche de magnétite	<ul style="list-style-type: none"> couche brun sombre (magnétite, goethite, parfois lépidocrocite) correspond à la surface d'origine (Watkins, S. et Cameron, E. 1987), en milieu terrestre, la surface d'origine correspond à la couche de magnétite (Cronyn, J.M. 1990, p 184) (Turgoose, S. 1989, p 30), (Mourey, W. et Mourey, S. 1987, p36), (France-Lanord, A. 1985, p 359), en cas de couches de corrosion minces (Brachert, T. 1985, p138), sur des objets associés à une incinération (France-Lanord, A. 1969, p 78) peu fiable, selon les réactions de l'équilibre goethite/magnétite (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 188, 198), (Bertholon, R. 1995) en milieu terrestre gorgé d'eau la surface d'origine correspond à une couche noire (O'Connor, S. 1992a)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> en milieu terrestre, la couche de goethite peut être présente au dessus et au-dessous de la surface d'origine (Beaudoin, A. et al. 1997) la couche de vivianite correspond à la surface d'origine en cas de couches de corrosion minces (Brachert, T. 1985, p 138) la couche d'hématite rouge correspond à la surface d'origine pour des objets soumis à une oxydation à haute température (incendie, crémation) (Cronyn, J.M. 1990, p 180) en milieu gorgé d'eau terrestre la surface d'origine correspond à une couche de sidérite (carbonate de fer), noire dense (analyse diffraction X) (O'Connor, S. 1992b)
Fonte (fer)	<ul style="list-style-type: none"> en milieu marin, présence de graphite dans les couches de corrosion situées au-dessous de la surface d'origine (mécanisme de graphitisation) (Hamilton, D.L. 1976, p12), (Pearson, C. 1987, p 77), (Stambolov, T. 1985, p 124), (Cronyn, J.M. 1990, p 182, 185), (Turgoose, S. 1989, p 30), en milieu marin ou lacustre (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187, 205) présence de cémentite dans les couches de corrosion situées au-dessous de la surface d'origine pour les fontes blanches en milieu marin (Cronyn, J.M. 1990, p 182, 185)

Tableau 4.12 Composition chimique des couches de corrosion du fer et de ses alliages et localisation de la surface d'origine.

Composition chimique	
Métaux	Références bibliographiques
Alliage cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> le composé le moins oxydé est sous la position de la surface d'origine alors que le composé le plus oxydé est au-dessus (Turgoose, S. 1989, p 30)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> surface d'origine à l'interface cuprite/autres produits de corrosion CuII (<i>the layer of copper oxides which underlies the ugly and deforming crust</i>) (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p11, 17), (<i>the original shape is well retained in the cuprite layer</i>) (Gettens, R.J. 1970, p 59) présence possible à l'interface cuprite/autres produits de corrosion CuII (Scott, A. 1926, p 38) pour un bronze à 0.2% d'arsenic : entre la couche de carbonates de cuivre et de cuprite (Scott, D.A. 1980, p 158) peu précisé (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p188), (Turgoose, S. 1989, p 30)
Bronzes : couche de cuprite	<ul style="list-style-type: none"> qualifiée de "marker layer" (Bassett, J. et Chase, W.T. 1991, p65), couche compacte, sombre (Chase, W.T. 1991, p 98) la couche de cuprite n'est pas un caractère fiable de la surface d'origine (Scott, D.A. 1997, p 94)
Bronzes : présence ou absence d'oxyde d'étain (blanc) ou d'étain	<ul style="list-style-type: none"> l'étain est présent dans les couches de corrosion situées sous la surface d'origine (Rosenberg, G.A. 1917, p 52) formation in-situ de l'oxyde d'étain (<i>the stannic oxide in which the shape of the axe has been preserved is relatively immobile while the cuprous oxide is mobile and can pass out the object</i>) (Organ, R.M. 1964, p 5) présence d'étain dans les couches situées au-dessous de la surface d'origine en milieu marin (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 86) présence d'étain sous la surface d'origine et absence (ou traces) d'étain dans les couches situées au-dessus (Scott, D.A. 1991, p43), (Scott, D.A. 1985, p 55) présence d'étain dans les couches situées au-dessous (Robbiola, L. 1987, p 9), l'étain est sous la forme de différents composés (Robbiola, L. 1990, p 181) (Ullrich, D. 1985, p99), (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p187), référence aux travaux de Jedrzejewska (Stambolov, T. 1985, p 91)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> magnésium : en milieu marin, le magnésium (de l'eau de mer) est présent dans les couches de part et d'autres de la surface d'origine (Formigli, E. 1985) fer : en milieu marin, le fer est présent dans les couches de part et d'autres de la surface d'origine (Formigli, E. 1985) éléments du sol Al, Si, P, S, Cl, K, Ca : dans le cas d'une couche passive (patine noble), peuvent se retrouver sous la surface originelle (Robbiola, L. 1987, p 9), (Robbiola, L. 1990, p 72)
Laitons	<ul style="list-style-type: none"> zinc et plomb peuvent se retrouver de part et d'autre de la surface d'origine (Dorigo, A. et al. 1998, p 148)
Etain	<ul style="list-style-type: none"> couche grise d'oxyde d'étain (cassitérite) correspond à la surface d'origine (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 89) pour des objets en étain, présence possible de produits de corrosion d'étain au-dessus de la surface d'origine (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p 120)

Tableau 4.13 Composition chimique des couches de corrosion du cuivre et de ses alliages et de l'étain, et localisation de la surface d'origine.

Composition chimique	
Métaux	Références bibliographiques
Argent	<ul style="list-style-type: none">• en milieu marin, la surface d'origine correspond à la couche de corrosion de sulfure d'argent (interface sulfure d'argent/concrétions) (Hamilton, D.L. 1976, p 68)• en milieu marin aérobie, la surface d'origine se situe sur la surface externe de la couche de AgCl (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 92)• la surface d'origine peut se situer au sein de la couche de chlorure d'argent en milieu terrestre (Cronyn, J.M. 1990, p 232)

Tableau 4.14 Composition chimique des couches de corrosion de l'argent et localisation de la surface d'origine.

La composition des couches de corrosion a fait l'objet de très nombreuses études notamment depuis le développement des méthodes physiques d'analyse vers le milieu du XXe siècle. Mais peu d'études se sont intéressé aux variations de composition en fonction de la localisation de la surface d'origine (Tableau 4.12, Tableau 4.13 et Tableau 4.14).

On remarque sur ces tableaux la mention de propriétés qui ne constituent pas des indices de la surface d'origine.

Noyau métallique - Nodules métalliques	
Métaux	Références bibliographiques
Alliages argent-cuivre	<ul style="list-style-type: none"> la surface d'origine correspond à l'interface entre la couche d'alliage argent-cuivre appauvrie en cuivre par décuprification et la couche de cuivre réduit (Fink, C.G. et Eldridge, C.H. 1925, p 27) surface d'origine à la surface du métal restant désormais plus riche en argent et plus blanc (Organ, R.M. 1976, p 114), (Ronchi, M. s.d., p87), (Cronyn, J.M. 1990, p 232), (France-Lanord, A. 1965, p 67), (France-Lanord, A. 1977), citation des travaux d'Organ et France-Lanord (Stambolov, T. 1985)
Alliages cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> en milieu marin, pas d'indices, précipitation possible de cuivre dans les concrétions (MacLeod, I.D. 1991)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> certains nodules métalliques proviennent de la réduction de produits de corrosion en cuivre et ne peuvent indiquer la surface d'origine (Rosenberg, G.A. 1917, p 75) en milieu marin, du cuivre re-précipité peut se trouver dans les concrétions (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 83) (MacLeod, I.D. 1991) présence d'inclusions de sulfures de cuivre provenant de l'alliage dans la couche externe située sous la surface d'origine (structure de type I) (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1993, p 160)
Laitons, bronzes	<ul style="list-style-type: none"> la surface d'origine correspond à la surface du cuivre en cas de dézincification ou destannification (Pearson, C. 1987, p 86)

Tableau 4.15 Présence de nodules métalliques et localisation de la surface d'origine.

La présence de nodules métalliques ne constitue pas un indice en raison des possibilités de re-déposition de métal au sein des couches de corrosion (Tableau 4.15 et Tableau 4.16).

Noyau métallique - Nodules métalliques	
Métaux	Références bibliographiques
Argent	<ul style="list-style-type: none"> en milieu terrestre, ils sont présents dans la couche de corrosion située au-dessous de la surface d'origine (Organ, R.M. 1965) en milieu marin, des précipités peuvent se produire dans les concrétions, ce n'est pas un critère (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p92) (MacLeod, I.D. 1991)
Alliage étain-antimoine	<ul style="list-style-type: none"> la phase intermétallique SnSb est conservée dans les couches de corrosion (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p 121)
Alliages d'or	<ul style="list-style-type: none"> la surface d'origine est la couche métallique (Cronyn, J.M. 1990, p 236)

Tableau 4.16 Présence de nodules métalliques et localisation de la surface d'origine : argent, étain et or.

Présence de grains de sable	
Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux	<ul style="list-style-type: none"> la présence de sable dans les couches de corrosion indique que la surface d'origine est au-dessous (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Argent	<ul style="list-style-type: none"> la présence de sédiments dans les couches de corrosion indique que la surface d'origine est au-dessous (Ronchi, M. s.d., p 89)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> en milieu marin, la formation d'une gangue piège le sable (Riace) (Formigli, E. 1985) en milieu terrestre la présence de sable dans les couches de corrosion indique que la surface d'origine est au-dessous (Scott, D.A. 1985, p 55), (France-Lanord, A. 1977, p 10)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> la présence de sable dans les couches de corrosion indique que la surface d'origine est au-dessous "sable enrouillé" (Rosenberg, G.A. 1917, p 14), milieu terrestre aéré (Cronyn, J.M. 1990, p184) et (Clarke, R.W. et Blackshaw, S.M. 1982, p 21) en milieu marin, la formation d'une gangue piège le sable (Hamilton, D.L. 1976, p 11)

Tableau 4.17 Présence de grains de sable comme indice de la surface d'origine.

La présence de grains de sable, et plus généralement de sédiments, au sein des couches de corrosion constitue depuis longtemps un indice très connu et admis sans réserve (Tableau 4.17). G.A.Rosenberg employait la formule de "sable enrouillé" pour décrire la présence de telles couches. Nous verrons au chapitre 8 que la présence de sédiments ou de grains de sable nécessite quelques précautions pour son utilisation dans la localisation de la surface d'origine.

La présence de dépôts de carbonates de calcium est parfois associée à la localisation de la surface d'origine notamment lorsque le dépôt est supposé s'être produit dans les premiers temps de l'abandon (Tableau 4.18). Un cas majeur de ce type de dépôt concerne les objets métalliques provenant de sites marins.

Les travaux de N.A.North et I.D.MacLeod sur les mécanismes de corrosion dans les milieux marins montrent l'intérêt de connaître la localisation des réactions anodiques et cathodiques, de connaître les pH des différentes zones pour utiliser la présence de certains dépôts (comme le carbonate de calcium par exemple).

Présence de carbonate de calcium	
Métaux	Références bibliographiques
Argent	<ul style="list-style-type: none"> • couche formée lors de l'abandon avant ou au début de la corrosion (Organ, R.M. 1965), sans précision (Ronchi, M. s.d., p 87) • en milieu marin, le dépôt calcaire et les organismes marins forment une concrétion (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 91)
Alliages cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin, uniquement sur les concrétions de type B la surface d'origine sera à l'interface concrétion/produits de corrosion (MacLeod, I.D. 1982, p 272) • en milieu marin, uniquement sur les concrétions de type C la surface d'origine correspond à la surface intérieure de la concrétion (sable, restes marins et sulfures) (MacLeod, I.D. 1982, p 272)
Bronzes	<ul style="list-style-type: none"> • indique que la surface d'origine est au-dessous (Organ, R.M. 1988, p 429), (Eichhorn, P. 1985, p 161), (Scott, D.A. 1991, p 43), (Scott, D.A. 1985, p 55)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin profond, la présence de carbonates dans les concrétions souligne le contour originel des objets (Stambolov, T. 1985, p 126), (Hamilton, D.L. 1976, p 11)

Tableau 4.18 Présence de carbonate de calcium et localisation de la surface d'origine.

Présence de matières organiques ou d'organismes animaux	
Métaux	Références bibliographiques
Tous métaux	<ul style="list-style-type: none"> • présence de matières organiques dans les couches de corrosion situées au-dessus de la surface d'origine (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 187)
Fer	<ul style="list-style-type: none"> • présence de matières organiques "enrouillées" au-dessus de la surface d'origine (Rosenberg, G.A. 1917, p 14)
Fer forgé, fonte	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin, présence d'organismes marins au-dessus de la surface d'origine lors de la formation d'une gangue (Hamilton, D.L. 1976, p 11), (Pearson, C. 1987, p 77)

Tableau 4.19 Présence de matières organiques et localisation de la surface d'origine.

Non conservation de la surface d'origine	
Métaux	Références bibliographiques
Alliages cuivreux	<ul style="list-style-type: none"> • dans les verrues de corrosion (<i>warts</i>) (Cronyn, J.M. 1990, p 218) • dans couches de corrosion multiples alternées (Cronyn, J.M. 1990, p 218) • en milieu marin (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 188)
Fer forgé	<ul style="list-style-type: none"> • en milieu marin (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 188)
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> • dans les cas de corrosion sévère (Cronyn, J.M. 1990)

Tableau 4.20 Cas de non-conservation de la surface d'origine.

Très peu d'auteurs mentionnent les cas où la surface d'origine n'est pas conservée (Tableau 4.20). Ce type d'assertion est toujours délicat car il peut être démenti par un seul exemple. Cela reflète parfois des cas de corrosion étudiés comme les pustules ou verrues sur les alliages cuivreux mais cela provient

aussi du peu d'études consacrées à certains sujets jusqu'à des périodes récentes comme le cas du plomb profondément corrodé.

4. 2 Perception de la surface d'origine

Après avoir présenté un panorama de ce qui a été écrit sur la surface d'origine, il nous faut d'une part mettre en perspective l'évolution de cette notion et d'autre part, évoquer ce qui n'a pas pu être écrit, voire ce que l'on n'a pas voulu écrire.

Retrouver la surface d'origine d'un objet déformé par les couches de corrosion a été l'un des objectifs de la conservation-restauration depuis le XIX^e siècle. Ceci est attesté par quelques écrits mais aussi par de nombreuses restaurations dont on peut voir les résultats sur les objets des collections archéologiques encore présents dans de nombreux musées.

4.2.a L'émergence de la surface d'origine

Sensibilité et intuition

La connaissance de la surface d'origine a commencé avec l'expérience du nettoyage. Les restaurateurs ou ceux ayant conduit ces restaurations ont eu très tôt l'intuition de la surface d'origine de l'objet. Une surface lisse avec un profil remarquable "devait" correspondre à la surface d'origine de l'objet par exemple. Les premiers auteurs remarquent aussi la conservation de la limite de la surface d'origine dans les cas évidents des patines sur le bronze ou des objets non corrodés.

Mais cette perception visuelle de la surface d'origine est limitée et elle ne représente qu'une partie des moyens de perception à la disposition du restaurateur. La localisation de la surface d'origine est liée à la reconnaissance de certains caractères de la corrosion.

Cette reconnaissance nécessite des moyens : acuité visuelle, voire auditive, sensibilité du toucher. Ces moyens sensibles sont des capteurs dont les réponses doivent bien sûr être interprétées, ponctuellement lors du constat d'état et ensuite continuellement lors de la conduite du nettoyage. Les sensations perçues lors du nettoyage représentent donc l'impression des particularités de la matière corrodée sur la sensibilité du restaurateur. Par exemple une variation dans la dureté ou la cohésion des couches de corrosion n'est remarquée que par un contact physique avec la matière corrodée.

L'outil est un intermédiaire qui prolonge la main du restaurateur non pas seulement pour agir sur cette matière mais aussi pour en ressentir les réactions. La sensibilité du restaurateur est primordiale et la maîtrise de l'outil indispensable. L'on pourrait même ajouter que la symbiose avec l'outil permet à cette sensibilité de s'exercer pleinement d'où l'attachement de nombreux restaurateurs à un outil particulier (scalpel, microsableuse, micro-tour, etc.).

La surface d'origine a donc probablement été d'abord une intuition, matérialisée grâce à un ensemble de sensations perçues par les restaurateurs durant le nettoyage. Le concept de surface d'origine apparaît avec G.A.Rosenberg qui semble l'un des premiers à avoir conscience que la limite de la surface d'origine peut être conservée au sein des couches de corrosion. Sa formation de sculpteur n'est probablement pas étrangère à cette sensibilisation à la matière et à cette dimension de la surface.

La surface d'origine n'existait donc qu'en tant qu'elle apparaissait aux yeux ou aux mains du restaurateur, une sensibilité particulière lui permettant d'en prendre conscience. La surface d'origine n'était connue qu'en tant que phénomène. Il est alors juste de dire que l'approche de la surface d'origine a été (et est encore) essentiellement phénoménologique.

Cette approche phénoménologique ne va se développer que très lentement en partie à cause du manque d'outils descriptifs pour décrire le phénomène.

Approche chimique de la matière corrodée

Mais l'étude des métaux anciens doit aussi être replacée dans le contexte général de l'étude des métaux et particulièrement de leur corrosion.

La connaissance du métal est bien sûr très ancienne en tant que matériau mais la connaissance de la microstructure du métal apparaît relativement récente. C.S.Smith date de la seconde moitié du XIXe la découverte d'une microstructure métallique par Sorby en 1864 (Smith, C.S. 1965, p 24).

De même l'étude physico-chimique de la corrosion des métaux ne date que des débuts du XXe siècle. La nature électrochimique de la corrosion aqueuse des métaux sera établie par Evans dans les années 1920. La création de sociétés savantes consacrées à l'étude de la corrosion montre le développement de ce domaine entre 1935 et 1955 (Cushing, D. 1965). Il n'est donc pas étonnant que les métaux anciens ne soient guère étudiés avant le XXe siècle.

L'influence exercée par les travaux d'Evans se retrouve dans l'approche chimique de la méthode développée par C.G.Fink et C.H.Eldridge et d'autres qui cherchent à réaliser le mécanisme inverse de la corrosion. Cet objectif directement tiré du principe de réversibilité des réactions chimiques et mal adapté trouvera cependant un large succès grâce à l'écho qu'il suscite en laissant espérer un retour possible à l'état d'origine et donc à la splendeur passée des objets.

La séparation entre recherche du décor et traitement de la matière corrodée date des premiers travaux en conservation, notamment ceux de C.G.Fink :

- la recherche du décor est assimilée au problème subjectif de la surface que l'on cherche à nettoyer et également associée à la notion de patine (intervention de nettoyage) ;
- la lutte contre la corrosion active est considérée comme purement chimique (intervention de stabilisation de la corrosion).

Cette séparation qui est encore de mise aura une influence durable sur les problèmes liés à la surface d'origine. La recherche sur la corrosion active, qualifiée de scientifique, fera l'objet de nombreux travaux.

Les techniques de nettoyage seront également étudiées lorsqu'elles mettent en œuvre des réactions chimiques ou électrochimiques. Mais les techniques mécaniques de nettoyage qui mettent aussi en œuvre des phénomènes physiques, ne seront que très peu étudiées car assimilées au problème subjectif du nettoyage.

4.2.b La conceptualisation de la surface d'origine

Conceptualisation

Puis l'intuition de la surface d'origine a pris progressivement forme. De la diversité des situations est née l'idée d'une conservation de la surface d'origine non seulement en surface mais au sein de la matière corrodée. Elle rejoignait alors l'observation de la conservation de la forme sur un objet peu altéré ou comportant une "patine".

L'approche stratigraphique de la corrosion va se développer notamment sous l'impulsion de R.J.Gettens. Elle sera permise grâce au progrès et à la diffusion en premier lieu des instruments d'observation (loupes binoculaires, microscopes électroniques), puis des instruments d'analyse physique (fluorescence X et diffraction X).

Cette prise de conscience va conduire à un changement d'attitude envers la matière corrodée qui sera considérée comme un ensemble ; ceci conduira à écarter le nettoyage des objets jusqu'à la surface métallique (*stripping*).

Les phénomènes liés à la conservation d'une surface d'origine commencèrent à être rassemblés, puis à être unifiés en partie par le concept de surface d'origine qui sous des noms divers ne va se généraliser qu'à partir des années 1950.

La définition de ce concept n'est alors pas très précise. On peut considérer qu'il s'agit d'une surface ou d'une interface présentant une correspondance avec la surface de l'objet avant son altération. Il s'agit en effet du caractère commun à toutes les utilisations relevées des termes relatifs à la surface d'origine.

La conceptualisation fut une étape très importante car elle ouvrait la voie à une reconnaissance partagée des différentes expériences sensibles. Mais ce partage nécessitait un langage commun et celui-ci a mis de longues années à se constituer. Le milieu professionnel n'était pas encore prêt à

s'engager dans cette voie, comme en témoigne l'article novateur de H.Jedrzejewska qui ne recevra pratiquement pas d'écho (Jedrzejewska, H. 1964).

De plus le problème de la localisation de la surface d'origine n'est pas résolu par la conceptualisation. On peut dire que la conceptualisation a posé l'existence de la surface d'origine mais n'a pas indiqué où la retrouver.

C'est ainsi que des auteurs comme A.France-Lanord, M.Ronchi ou P.Eichhorn présentent les conditions d'une localisation de la surface d'origine sous deux angles : d'une part l'habileté manuelle, l'intuition et l'expérience, et d'autre part les connaissances archéologiques.

Subjectivité de la localisation de la surface d'origine

Dans le même temps, cette notion de surface d'origine a aussi été tenue pour suspecte de non-scientificité (ou de scientificité insuffisante) par de nombreux auteurs. Pourquoi cette suspicion qui a ralenti le développement de ce concept ?

Nous avons vu que l'approche initiale du phénomène de la conservation de la surface d'origine était essentiellement phénoménologique. Basée sur la sensibilité des restaurateurs, la reconnaissance du phénomène n'en réclamait pas moins une description. Cette "réduction phénoménologique" ne s'est pas faite par manque d'outils de description et défaut de communication.

L'absence de description du phénomène perçu grâce à une sensibilité plus qu'une acuité visuelle a conduit à la qualification de cette approche comme subjective.

En effet l'approche phénoménologique est restée propre à chaque restaurateur, on pourrait dire qu'elle est restée personnelle. Parce que chaque individu a une sensibilité qui lui est propre, cette sensibilité est perçue comme subjective. L'approche de la surface d'origine a donc été considérée comme subjective par la majorité de la profession.

Il est bien connu que la sensibilité des individus vis-à-vis de certains phénomènes physiques est variable. Certains détecteront plus vite que d'autres une variation de température ou d'humidité, seront plus ou moins sensibles à l'électricité statique, etc. ; ce qui provoque alors des discussions contradictoires dans la vie courante sur la sécheresse de l'air ou la baisse de la température. On dit alors que cette perception est très personnelle, et on ajoute "subjective". Parce que certains individus ne ressentent pas les mêmes phénomènes avec la même ampleur, la perception est jugée subjective. En l'absence de thermomètre ou d'hygromètre, il n'est pas possible d'évaluer la justesse de la perception du phénomène physique.

Il en résulte que la perception de la surface d'origine a été longtemps bloquée dans une subjectivité paralysante et trompeuse.

Trompeuse car cette subjectivité n'est pas fondamentalement une question de choix mais de perception ; parce que la perception des particularités de la corrosion par les restaurateurs est variable.

Mais de plus, l'absence de description précise tant des conditions de cette perception que de ses résultats entraîne aussi une subjectivité de choix, parce les particularités de la corrosion sur lesquelles se fonde la localisation de la surface d'origine n'étaient pas toujours les mêmes et n'étaient d'ailleurs pas clairement identifiées parfois par les restaurateurs eux-mêmes.

Paralysante car cette subjectivité a empêché le développement du concept de la surface d'origine. Cette subjectivité était aussi étayée par une confusion avec le problème du nettoyage.

Cette confusion était d'autant plus facile que la localisation de la surface d'origine est associée à l'intervention de nettoyage dont le choix est lui fondamentalement subjectif : décide-t-on ou non de nettoyer, si oui jusqu'où, c'est-à-dire que décide-t-on d'éliminer, que décide-t-on de conserver ?

En l'absence de critères établis de localisation de la surface d'origine, il était difficile d'expliquer, voire de justifier, un choix dans la conduite du nettoyage. Situation jugée confortable pour certains restaurateurs selon des motifs divers : "liberté" dans le traitement, absence de critères de vérification, etc., mais situation délicate, voire angoissante, pour d'autres (la plupart ?), alors toujours dans le doute.

Comment pallier cette incertitude permanente dans la définition des critères de localisation de la surface d'origine ?

Premièrement en faisant appel à des connaissances déjà établies : par exemple, les connaissances déjà acquises sur les objets archéologiques. Le nettoyage est conduit selon l'interprétation de la forme et des détails observés en référence à d'autres objets déjà connus et non en référence aux particularités de l'objet à nettoyer. Cette référence n'est pas entièrement condamnable car elle offre des clés d'interprétation. Mais lorsque trop peu d'indications sont données par l'objet, alors le nettoyage est tout entier dépendant de cette interprétation qui comporte une part de subjectivité.

Ceci explique les termes de sculpture ou modelage relevés à propos du nettoyage notamment du fer. Les conséquences en sont importantes car la situation est alors renversée : de source autonome de connaissance, un objet particulier devient une simple illustration.

Cette situation était celle des trouvailles archéologiques jusqu'au développement de méthodes propres aux fouilles ; méthodes à l'origine empruntées à d'autres sciences dont la géologie puis adaptées à l'archéologie. On sait quels problèmes peut poser une interprétation erronée et prématurée d'un site en cours de fouille. Certaines informations ne sont pas relevées, ce qui peut modifier le contenu d'autres informations. On sait aussi quels problèmes sont posés par un site dont on ne devine pas l'organisation, mais dans ce cas les méthodes limitent les pertes informatives. Le nettoyage est une micro-fouille de l'objet et les problèmes rencontrés sont similaires.

Secondement en refusant d'intervenir : attitude dont on ne peut que louer la prudence, mais qui n'a pas permis l'étude de nombreux objets dont certains ont déjà disparu.

En concentrant les recherches sur d'autres problèmes dont celui de la stabilisation de la corrosion. La priorité en matière de conservation-restauration est bien d'assurer la pérennité des objets. De ce point de vue, le développement de la conservation des métaux est exemplaire : la majorité des recherches conduites depuis ses origines concerne la stabilisation de la corrosion ou la protection. Cet impératif déontologique de la conservation ne nous semble pas expliquer totalement le peu de travaux consacrés à la localisation de la surface d'origine. D'autres raisons nous semblent avoir joué un rôle important.

La non-scientificité du problème de la surface d'origine

Les conditions de perception de la surface d'origine de même que les palliatifs appliqués à la conduite du nettoyage (cf. supra) entourèrent donc le problème de la surface d'origine d'un brouillard malsain qui a découragé les plus aventureux chimistes déjà pris au piège de la conservation. En clair, la localisation de la surface d'origine n'était peut-être pas un problème scientifique.

Il n'en était pas de même avec la corrosion active où la recherche de mécanismes réactionnels correspondait davantage à l'exercice de la chimie. De même que les travaux sur les techniques de nettoyage chimiques ou électrochimiques : là résidait une source de problèmes plus faciles à aborder, sinon à résoudre, selon les méthodes en cours de développement comme l'étude des équilibres électrochimiques tension-pH initiée par M.Pourbaix dans les années 1970 (Pourbaix, M. 1963).

Les travaux sur la chimie et la physique des surfaces ne se développèrent que récemment, en partie grâce au développement des méthodes physiques d'analyse. A la fin du XXe, émerge une science des surfaces dont les retombées économiques sont considérables. Il en était autrement il y a seulement un quart de siècle et les questions de surface ne bénéficiaient pas de théories aussi élaborées, ni d'outils d'analyse.

Outre une suspicion de subjectivité, l'étude de la surface d'origine d'objets métalliques archéologiques offrait bien peu d'attraits pour une étude scientifique. Car la science aussi a ses préférences :

- ◆ Elle aime l'universel : découvrir les lois générales d'un phénomène ;
- ◆ Elle aime les situations contrôlables et reproductibles afin d'expérimenter ;
- ◆ Elle aime prédire.

Elle a aussi ses bêtes noires :

- ◆ Des conditions inconnues sur l'historique d'un phénomène ;
- ◆ Trop de paramètres ;
- ◆ Trop de diversité dans les objets à étudier.

Force est de reconnaître que le problème de la surface d'origine accumulait les mauvais points.

Les présupposés tirés des théories chimiques auront toujours un large impact sur la conservation, en raison des relations étroites établies dès le début entre chimistes et conservateurs-restaurateurs, et on est tenté d'ajouter pour le meilleur et pour le pire.

Le meilleur n'est plus à démontrer : l'un des fondateurs de la discipline F.Rathgen a cherché à mettre en place une approche rationnelle de ces objets corrodés.

Le pire réside dans les limites de la recherche imposées indirectement. Par exemple l'idée sur l'impossibilité d'une conservation de la limite de la surface d'origine sur le fer, émise par R.J.Gettens, puis reprise par C.S.Smith, sur la base de mécanismes chimiques de corrosion trouvera un écho dans les propos de R.M.Organ et ralentira la progression des recherches.

Or pendant ce temps, des restaurateurs nettoient des objets en fer et perçoivent des indices d'une surface d'origine. De nombreux laboratoires travaillent sur la corrosion du fer et de ses alliages en raison de sa grande importance industrielle, mais très peu de travaux s'intéressent à la limite de la surface d'origine dans le cas du fer.

4.2.c Une définition de la surface d'origine

L'anatomie de la corrosion

En 1965, Garry Thomson rappelait que la conservation scientifique n'en était qu'à ses débuts et la comparait à la biologie du début du XXe siècle qui se limitait à la description anatomique plutôt qu'à l'étude des mécanismes de croissance des organismes. Tout en se félicitant du nombre de travaux sur l'analyse des objets anciens, il indiquait que l'analyse n'est qu'une étape vers la compréhension des mécanismes de dégradation.

"It should offend no one to state that conservation science however much it appears to be flourishing, is still in a very rudimentary state. We are, one might say, still at the stage biology reached at the beginning of the century when it was concerned with mere descriptive anatomy, rather than with the mechanisms of growth."

As this symposium confirms, the successes of scientific conservation have been almost entirely analytical. To suggest that analysis in conservation is the handmaid to both scientific and historical understanding is not belittle it, indeed its obvious value to restorers and art-historians has ensured its preeminence. But analysis is no more than the first stage in understanding the processes of decay." (Thomson, G. 1965).

On ne peut que souscrire à une telle constatation. Mais il s'agit aussi de préciser ce que l'on entend par "analyse". De nombreux travaux ont en effet eu pour but de connaître la composition des produits de corrosion au point de déclencher de petites polémiques, comme celle sur la présence de l'oxychlorure de fer FeOCl dans les années 1980, ou de la réduction ou non de la magnétite durant certains traitements. Des mécanismes de corrosion ont aussi été proposés et discutés notamment ceux liés à la corrosion active des alliages cuivreux, puis plus tard des alliages ferreux et enfin récemment des alliages base-plomb. Tous ces travaux se basent sur des analyses des produits de corrosion par les méthodes physiques développées dans la seconde moitié du XXe siècle.

La technique de description de la corrosion alors utilisée est issue de l'étude de la corrosion des métaux industriels où le problème principal est la modification chimique ou structurale du métal. Le problème de la corrosion des métaux anciens dans le contexte de la conservation-restauration est un peu différent puisque l'on s'intéresse aussi à la nature et à la structure des couches de corrosion.

Lorsque la biologie a pu bénéficier de ces nouvelles méthodes d'analyses et des connaissances théoriques en chimie organique pour s'intéresser aux mécanismes mis en jeu, elle bénéficiait d'une longue expérience de la description des organismes. Il en va très différemment avec l'étude des couches de corrosion. Cette discipline a pu bénéficier très tôt dans son histoire de méthodes d'analyses mais de ce fait la description "anatomique" des couches de corrosion est restée très rudimentaire.

Vers des recherches spécifiques en conservation-restauration

Les dernières années du XXe siècle voient donc une double progression.

Premièrement, progression de la connaissance fine de la corrosion et notamment de sa topographie comme le montrent les études de D.A.Scott, L.Robbiola ou T.Chase. Ces chercheurs davantage chimistes de la corrosion que praticiens de la conservation intègrent le problème de la localisation de la surface d'origine dans l'étude de la corrosion.

Ces chercheurs ont appréhendé l'étude de la corrosion avec davantage de réalisme en tenant compte que la surface d'origine n'est pas toujours visible, ni facilement analysable. Si elle n'avait pas été toujours reconnue auparavant, c'est aussi parce que la corrosion avait été observée et analysée mais peut-être insuffisamment "auscultée", "palpée" comme l'aurait fait un médecin. Il n'est pas sans importance de souligner que ces trois auteurs ont suivi des études de conservation et sont donc bien informés et sensibilisés aux problèmes de conservation-restauration.

Secondement, progression de la connaissance des techniques de conservation-restauration par un échange et une diffusion des observations réalisées. Avant les années 1980, les publications sont très rarement réalisées par des praticiens de la conservation-restauration mais plutôt par des chimistes et parfois des archéologues ou conservateurs de musée qui n'ont pas eux-mêmes une connaissance aussi intime de "la chose" que celle offerte par le contact quotidien avec la matière corrodée. A partir des années 1980, les praticiens publient de plus en plus souvent les résultats de leurs observations ou de leurs recherches révélant ainsi une approche restée personnelle ou confidentielle durant un siècle. L'apparition de formations universitaires spécifiques à la conservation-restauration dans les années 1970 et 1980 a certainement favorisé ce développement.

Les problèmes liés à la surface d'origine prennent alors davantage d'importance dans les articles de revues, de colloques. A partir de la fin des années 1980, certains manuels de conservation-restauration consacrent une large part à la localisation de la surface d'origine et à d'autres problèmes comme les pseudomorphes de matériaux organiques. L'étude des traces en archéologie avait montré la voie vers des thèmes de recherche spécifiques.

Conclusion de la première partie

Quelles directions de travail tirer de ce bilan bibliographique ?

En dépit d'une première formulation dans des travaux déjà anciens, le développement de la notion de surface d'origine a été lent. L'emploi de cette notion a aussi suscité beaucoup de réticences. Le scepticisme sur sa réalité qui l'a accompagné durant un siècle est encore bien présent.

Il nous semble que cette situation est due d'une part à l'imprécision des définitions qui en ont été proposées malgré une conceptualisation vieille d'un demi-siècle, et d'autre part au fait qu'elle soit suspectée de subjectivité.

Le premier point conduit à la question suivante : comment peut-on penser la surface d'origine et donner une définition précise à ce concept ?

Il nous faut réfléchir à la signification de la surface d'origine dans l'étude archéologique globale d'un objet.

Il nous faut aussi réexaminer la définition proposée en 1990 par C.Relier et nous-même sous deux angles : celui d'une surface correspondant à une couche particulière et celui d'une limite abstraite.

Le second point implique de développer une approche adaptée à la nature de la surface d'origine tout en éliminant la part de subjectivité systématique qui limite son emploi et son intérêt dans la connaissance des objets archéologiques.

L'approche de la surface d'origine a été essentiellement phénoménologique. Nous devons tenir compte de cette réalité ; après tout c'est de ce type d'approche que nous tenons nos connaissances actuelles sur le sujet et rien ne laisse supposer que nous ayons épuisé cette voie, bien au contraire.

Le second point conduit à deux questions : comment la surface d'origine se manifeste-t-elle matériellement ? Quelles sont les conditions de cette perception ?

Nous avons constaté la difficulté d'interpréter et de comparer les descriptions de la corrosion et les indications sur les indices de localisation fournies dans la littérature.

Il apparaît crucial de disposer d'un outil permettant de décrire les phénomènes de conservation de la surface d'origine. Cet outil doit également autoriser une comparaison des observations.

La perception des caractéristiques de la matière corrodée dépendra toujours de la sensibilité et des connaissances de l'observateur. Mais il est essentiel que celui-ci puisse transmettre les résultats de son examen, c'est-à-dire qu'il puisse préciser ce qu'il a vu ou ressenti et dans quelles conditions.

De nombreux auteurs et nous-même avons déjà remarqué la difficulté d'employer les méthodes descriptives déjà développées dans le cadre de l'étude de la corrosion industrielle.

Il nous faut donc construire une méthode descriptive adaptée non seulement aux métaux profondément corrodés mais aussi aux conditions d'observation de l'exercice de la conservation-restauration.

De plus, cette méthode descriptive ne doit pas isoler ces observations de celles obtenues par d'autres approches analytiques, ni des modèles issus d'une approche théorique des mécanismes de la corrosion. Cela implique de prévoir un lien entre des observations relevées lors d'un constat d'état ou au cours d'un traitement avec celles obtenues lors d'examens plus approfondis et avec les concepts propres à l'étude de la corrosion.

Basées sur une méthode commune d'observation et des conditions connues de perception, les caractéristiques des objets métalliques archéologiques pourront alors être intégrées dans une connaissance générale des phénomènes d'apparition de la limite de la surface d'origine.

Partie II

Définition et localisation

de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques

Introduction à la seconde partie.

Méthodologie de la localisation de la limite de la surface d'origine

Dans cette seconde partie, nous chercherons à établir une méthode de localisation de la limite de la surface d'origine en quatre étapes :

1. Recherche des liens entre l'histoire de l'objet et les transformations qui affectent sa surface et définition de la terminologie relative à la surface d'origine ;
2. Définition d'une méthode descriptive de la corrosion des objets métalliques archéologiques ;
3. Application de cette méthode descriptive à la localisation de la limite de la surface d'origine
4. Approche de l'emploi des marqueurs dans la localisation de la limite de la surface d'origine.

Dans le premier chapitre, nous préciserons quelques notions concernant l'histoire de l'objet archéologique de sa création jusqu'à son abandon, et depuis sa découverte. Après avoir rappelé les différents concepts de surface, nous proposerons une définition de la surface d'origine.

Les relations entre surface et forme permettront d'évoquer le problème de la position d'origine de la surface d'origine avant de préciser les outils nécessaires à la localisation de la limite de la surface d'origine, c'est-à-dire les marqueurs.

Cette définition d'une terminologie de l'étude de l'état d'altération de l'objet sera suivie d'une approche nouvelle de la description de la corrosion des objets métalliques archéologiques. Le principe de cette description est inspiré de celui des méthodes de description des sols développées en pédologie. Ne nombreuses similitudes nous étaient apparues non seulement entre la stratigraphie de la corrosion et celle du sol, mais également dans les conditions d'expertise de la corrosion ou d'un sol.

En effet les pédologues ont su développer une méthode qui puisse permettre tant la description rapide d'un sol lors d'une mission sur le terrain qu'une étude approfondie des échantillons récoltés en laboratoire. Dans le cadre de l'exercice quotidien de la conservation-restauration, il est nécessaire de disposer d'une méthode rapide car l'étude préalable ne dépasse parfois pas une dizaine de minutes pour un objet simple de petite taille. Mais certains cas complexes nécessitent une étude approfondie de la corrosion et il est essentiel de conserver les liens entre la description succincte et rapide souvent à l'échelle macroscopique et la description longue et complète impliquant généralement des observations et analyses à l'échelle microscopique.

Cette méthode de description sera appliquée à l'étude préalable du rouleau de cuivre de Qumrân. Les observations tant macroscopiques que microscopiques réalisées lors de cette étude permettent de tester la méthode proposée.

Notre démarche se poursuivra par une première approche de l'emploi des marqueurs dans la localisation de la surface d'origine.

Chapitre 5 Définitions et terminologie

5. 1 L'histoire de l'objet

5.1.a Les périodes de l'histoire de l'objet

Du point de vue archéologique, l'histoire d'un objet va être constituée de plusieurs périodes distinctes (indiquées dans la colonne de gauche des *Figure 5.1* et *Figure 5.2*) :

- Période de création ;
- Période d'utilisation ;
- Période d'abandon ;
- Période post-découverte.

Ce schéma s'applique à la plupart des objets archéologiques.

Dans de rares cas d'objets découverts puis à nouveau perdus, délaissés ou abandonnés volontairement, plusieurs périodes d'abandon peuvent être alors considérées comme pour les armes celtiques du site de La Bauve à Meaux (France). Des armes datant du début du Second Age du Fer furent retrouvées dans un fossé daté de l'époque gallo-romaine sur ce sanctuaire gallo-romain. Durant le nettoyage mécanique, l'absence de grains de sables dans les produits de corrosion de la couche externe et leur présence dans les couches proches de la surface d'origine suggèrera que la corrosion s'était produite successivement dans deux environnements différents. Ceci fut interprété comme la marque d'un déplacement des objets découverts lors de l'aménagement du site à l'époque gallo-romaine et ré-enfouis dans le fossé du nouveau sanctuaire (Rapin, A. 1989, p 94).

Ces périodes sont jalonnées de phases dont le début, le cours et la fin correspondent à des interventions humaines ou des événements naturels.

Bien que le découpage des phases soit généralement lié à des interventions ou des actions humaines durant les périodes de création ou d'utilisation, des événements naturels peuvent aussi justifier l'apparition d'une nouvelle phase. Ainsi un endommagement ou une destruction partielle peut être causée par un événement naturel (inondation, foudre, etc.) et n'être pas suivi d'une réparation immédiate. On pourra distinguer plusieurs phases : première phase d'utilisation, phase de destruction partielle, phase post-destruction, phase de réparation, deuxième phase d'utilisation, etc..

Ces phases ont des durées variables, soit courtes relativement à la durée de l'existence de l'objet comme les phases de fabrication ou de réparation, soit au contraire longues comme les phases d'utilisation.

Les phases représentées par les blocs de couleur chair dans les organigrammes des *Figure 5.1* et *Figure 5.2* ne constituent bien évidemment pas une liste exhaustive des phases possibles. Nous avons parfois associé ici plusieurs interventions dans une même phase pour ne pas surcharger l'organigramme. D'autres phases sont envisageables et dans un ordre différent. Inversement de nombreux objets peuvent ne pas connaître toutes les phases mentionnées comme par exemple un objet rejeté en cours de fabrication et abandonné en l'état ("fabricat").

Le découpage de l'histoire de l'objet en phases résulte de l'étude archéologique de l'objet. Ce découpage est l'objet d'un choix pertinent de l'archéologue qui peut regrouper plusieurs interventions dans une même phase selon leur simultanéité par exemple ou les objectifs de l'étude archéologique.

Ces phases permettent de montrer les évolutions successives d'un objet. Leur ordre sera déterminé par l'étude de l'objet, ce qui pourra donner une première datation relative des interventions sur l'objet.

Tant la constitution physico-chimique de l'objet que ses significations (ou fonctions) subissent des évolutions lors de ces phases. Ces phases peuvent en effet s'accompagner de changements anthropiques (*human change*) ou naturels (*natural change*) de la constitution physico-chimique de l'objet.

A titre d'exemple, l'usure d'un couteau ou d'un élément de harnais de cheval, le dépôt de sels calcaires dans le fond intérieur ou de suie sur le fond extérieur d'un récipient, constituent des changements anthropiques d'une phase d'utilisation. La patine artificielle sera un changement anthropique d'une phase de finition ou d'entretien mais une oxydation à l'air sera considérée comme un changement naturel d'une phase d'utilisation.

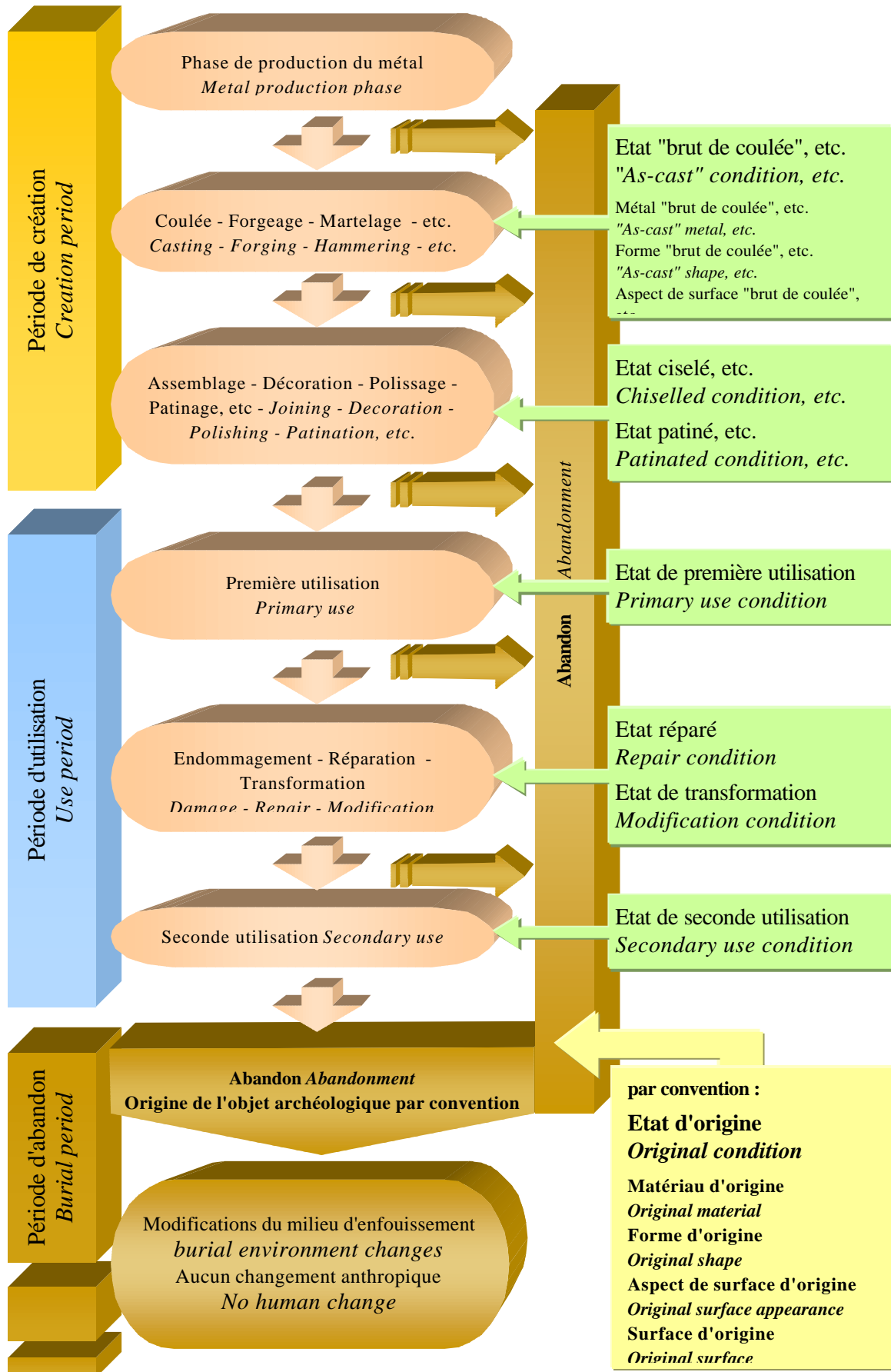


Figure 5.1 Organigramme des phases d'existence et des états de l'objet avant abandon.

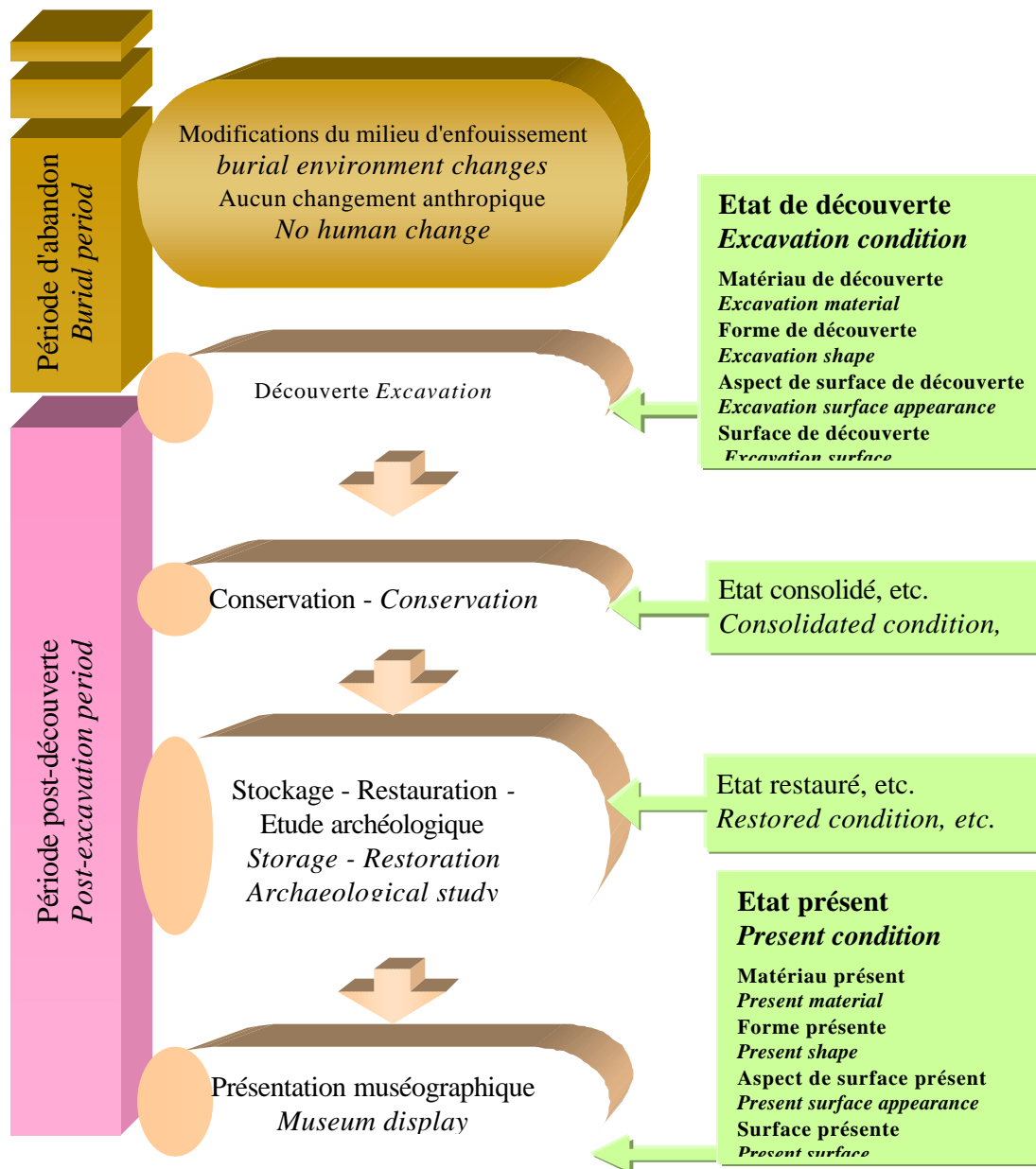


Figure 5.2 Organigramme des phases d'existence et des états de l'objet après découverte.

W.A.Oddy cite l'exemple d'une statue de Minerve dont la dorure a été refaite six fois durant l'antiquité. L'observation de ces couches suggère que les deux premières dorures sont des dorures au mercure alors que les quatre suivantes ont été obtenues par application d'une feuille d'or (Oddy, W.A. 1993, p 5). Cette statue a donc connu au moins 6 phases de réparation ou d'entretien et donc 7 phases d'utilisation ou d'exposition (Figure 5.3).

5.1.b Les états de l'objet

Pendant toutes ces différentes phases, l'objet peut être défini à la fois par un état physico-chimique et par une (ou des) signification(s) (ou une fonction).

L'état de l'objet (*object condition*) est globalement défini par les trois caractéristiques suivantes :

- le (ou les) matériau(x) (*material*) en terme de composition, de structure, etc. ;
- la forme (*shape*) ;
- l'aspect de surface (*surface appearance*).

Les propriétés de l'objet auxquelles sont liées ses significations ou ses fonctions, dépendent des matériaux, de la forme et de l'aspect de surface. Ces trois caractéristiques sont donc essentielles pour la connaissance et la compréhension de l'objet.



Figure 5.3 Tête de Minerve en bronze doré d'époque romaine (Roman Bath Museum) à gauche. A droite, coupe transversale montrant les six couches de dorure successives appliquées durant l'antiquité (dernière couche en haut de l'image) (Oddy, W.A. 1988, p 482).

Durant ces phases, l'état de l'objet est en constante évolution sous l'influence des conditions environnementales : à chaque phase est associé un état physico-chimique particulier de l'objet.

L'on peut parler d'un état de création (à la fin de la dernière phase de la période de création), d'un état (ou de plusieurs états successifs) d'utilisation (durant la phase d'utilisation), d'un état de découverte (lors de la phase de découverte au début de la période post-découverte), etc. Quelques exemples de ces états successifs sont indiqués dans les étiquettes vertes de la colonne de droite des Figure 5.1 et Figure 5.2.

De même que l'on définit un état "brut de coulée" lorsque l'objet est sorti de son moule (à la fin de la phase de coulée), l'on peut parler d'un métal "brut de coulée", d'une forme "brute de coulée" ou encore d'un aspect de surface "brut de coulée". A chaque phase de l'existence de l'objet, est donc associé un état qui recouvre un matériau, une forme et un aspect de surface.

Selon la nature des phases, ces trois caractéristiques ne sont pas susceptibles de se modifier simultanément avec la même intensité. Par exemple un recuit effectué après une coulée aura une grande importance sur le matériau (modification de la structure métallurgique) mais relativement moins d'importance sur l'aspect de surface et pratiquement pas sur la forme. Une abrasion à la lime suivant ce recuit aura un impact très important sur l'aspect de surface, un peu sur la forme et quant au matériau, ce limage n'affectera que sa surface sur quelques dizaines de microns d'épaisseur. Une déformation par torsion modifiera considérablement la forme, un peu le matériau (par écrouissage) et probablement très peu l'aspect de surface.

Durant les phases d'existence, certains changements anthropiques sont volontaires, d'autres sont indésirables, voire accidentels. Certains changements anthropiques ou naturels sont brutaux et d'autres lents et progressifs.

Les changements naturels indésirables sont susceptibles de provoquer une intervention humaine : une corrosion atmosphérique superficielle peut entraîner un traitement ou une protection. A l'inverse une destruction partielle accidentelle peut conduire à l'abandon volontaire de l'objet.

Les périodes de création et d'utilisation sont riches d'interventions humaines ou d'événements naturels.

La période suivante constitue la **période d'abandon** de l'objet qui est définie par l'absence d'interventions humaines volontaires ou directes. Cet abandon peut survenir à tout moment des périodes

de création et d'utilisation ; ce que représentent les flèches brunes sur la droite de la *Figure 5.1*. L'objet étant abandonné, les phases ultérieures possibles n'existent pas.

R.J.Jaeschke définit comme suit la phase d'enfouissement : "*Burial : in this period the object is permanently lost, discarded, covered up or intentionally buried. It ceases to be actively used.*" (Jaeschke, R.L. 1996, p 86). Nous préférons parler d'une manière générale d'abandon plutôt que d'enfouissement qui est une forme particulière d'abandon ou encore le résultat d'un abandon.

L'abandon de l'objet est un événement particulièrement important sur lequel nous reviendrons car il marque la fin de la première série de phases "anthropiques" de l'objet que C.Relier et R.Bertholon appellent "la vie historique" (Bertholon, R. et Relier, C. 1990).

Durant cette période d'abandon, l'état de l'objet ne subit que des changements naturels qui résultent de mécanismes d'altération dépendant des matériaux de l'objet et de l'environnement. Les conditions environnementales peuvent être très variables, parfois favorables ou parfois très agressives.

Les conditions peuvent elles-mêmes évoluer durant cette période ; elles ne sont pas constantes. Le sol environnant l'objet peut se transformer sous l'effet de facteurs géographiques ou climatiques (comme une variation du niveau de la nappe phréatique par exemple), ou sous l'influence de l'objet même ou des objets voisins du même contexte.

Il est possible de distinguer différentes phases de la période d'abandon liées à des changements des conditions environnementales comme dans le cas des objets en bronze du site de Hauterives au bord du Lac de Neuchâtel (Suisse, Âge du Bronze) où l'étude des produits de corrosion a montré qu'une modification du niveau du lac s'était produite durant l'enfouissement de certains objets (Schweizer, F. 1991).

L'abandon peut être marqué par un changement brutal de milieu comme dans le cas d'un enfouissement suite à un dépôt dans la terre (tombe, cachette), ou du naufrage d'un navire. Mais le changement de milieu peut aussi être très lent comme lors du dépôt dans un cercueil ou une chambre funéraire (dans le cas d'un comblement progressif par infiltration) ou l'envasement de l'épave. Ces conditions environnementales auront une importance décisive sur la conservation de la surface d'origine.

5.1.c L'état d'origine de l'objet

La période d'abandon s'achève avec la re-découverte de l'objet. Débute alors une nouvelle période anthropique que C.Relier et R.Bertholon ont appelé la "vie archéologique" (Bertholon, R. et Relier, C. 1990), mais que nous nommerons "période post-découverte".

Cette nouvelle période est caractérisée par l'attribution à l'objet de nouvelles fonctions et significations : l'objet devient entre autre une donnée archéologique. A ce titre, il constitue un élément d'un patrimoine.

En tant que donnée archéologique, le but de son étude est de connaître non seulement les significations concomitantes ou successives qu'il a pu avoir avant son abandon mais aussi les conditions de sa fabrication ou de son utilisation.

Cette connaissance ne pourra s'établir qu'à travers l'étude de l'objet lui-même (ou plutôt de ce qui nous en est parvenu) et de son contexte archéologique. L'objet est une source primaire de connaissance de même que le contexte connu par la fouille.

Il faut "re-connaître" l'état de l'objet lors des différentes phases afin de "re-connaître" ses significations (ou fonctions) ou ses conditions de fabrication ou d'utilisation, et de pouvoir reconstituer l'histoire de l'objet.

L'état de l'objet lors de l'abandon représente son dernier "état anthropique" avant sa re-découverte. C'est tout d'abord cet état que l'étude archéologique va chercher à déterminer. L'étude archéologique pourra ensuite rechercher les états antérieurs afin de reconstituer l'histoire de l'objet.

Nous appellerons par convention l'état de l'objet lors de l'abandon : **l'état d'origine de l'objet** (*original condition*). Nous discuterons de ce choix de terminologie ultérieurement (cf. infra).

Cet état d'origine peut alors correspondre à différents états selon les objets puisque l'abandon, volontaire ou involontaire, peut se produire à tout moment des périodes de création ou d'utilisation. Il appartiendra à l'étude archéologique de déterminer à quel état de l'objet correspond son état d'origine.

L'état d'origine d'un "fabricat" de fibule, comme par exemple ceux trouvés sur les fouilles de l'oppidum celtique de Bibracte (France), correspondait à un état "en cours de création" : l'état "brut de coulée" ou l'état ciselé (Figure 5.4).

L'état d'origine d'un fourreau d'épée sacrifié trouvé sur le sanctuaire celtique de Gournay-sur-Aronde (France) correspondait à un état de seconde utilisation. Le fourreau avait été transformé intentionnellement par torsion ou cisailage ; sa fonction était alors probablement celle d'offrande. Auparavant, le fourreau avait peut-être connu d'autres fonctions notamment celle de protection de l'épée. Il avait pu être réparé ou transformé. D'où il découle toute une série d'états que l'étude archéologique a cherché à déterminer en remontant aussi loin que possible le cours de l'histoire de l'objet : état de réparation, état de première utilisation et état de création. Cette opération de restitution est souvent pratiquée par le biais du dessin (Figure 5.4).

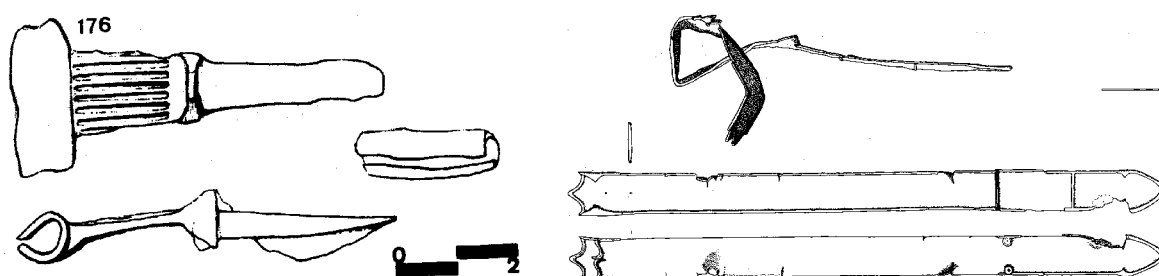


Figure 5.4 Fibule gallo-romaine en bronze en cours de fabrication (fabricat, inv. 179) provenant du site de Bibracte (France), à gauche (Guillaumet, J.-P. 1993, planche 51). Fourreau d'épée celtique en fer, sacrifié par torsion et cisaillement provenant de Gournay-sur-Aronde (France) (inv. GSA2790), à droite. En haut, état de découverte montrant la forme après torsion et corrosion durant l'enfouissement ; en bas, restitution graphique du fourreau sans torsion (longueur d'environ 96 cm) (Lejars, T. 1994, p 226).

L'état d'origine ne doit pas être confondu avec l'état de découverte (*excavation condition*). L'état de découverte est l'état de l'objet lors de sa découverte qui survient le plus souvent lors d'une fouille archéologique ou parfois lors d'une découverte fortuite.

La période post-découverte est aussi partagée en différentes phases toujours selon les interventions humaines ou les événements naturels. Il peut s'agir alors de phases d'étude, d'analyse, de stabilisation, de restauration, d'exposition, etc. Les changements anthropiques ou naturels de l'état de l'objet peuvent être très importants : cela conduit à définir des états propres à chaque phase (état consolidé, état restauré, etc.).

L'état de découverte est **toujours différent** de l'état d'origine de l'objet.

Que ces différences soient visibles comme des modifications de l'aspect de surface ou de la forme ou qu'elles soient invisibles comme certaines modifications internes du matériau, elles sont irréversibles. Par conséquent nous ne serons plus jamais en présence de l'objet dans son état d'origine.

Un cas de modification peu visible du métal est celui de la fragilisation des alliages argent-cuivre. De nombreuses études ont mis en évidence l'importance de la précipitation lente du cuivre dans ce phénomène (Thompson, F.C. et Chatterjee, A.K. 1952; Werner, A.E. 1965; Schweizer, F. 1978). Dans des conditions favorables, la corrosion de ces alliages peut être faible et en conséquence l'aspect de surface et la forme sont peu modifiés, mais la structure interne du métal a été profondément perturbée par ce phénomène, engendrant une baisse sensible de la résistance mécanique.

Si l'état d'origine peut être connu par une interprétation de l'état de découverte, il ne peut jamais être matériellement constaté, ni retrouvé.

Dans certains cas l'état de découverte semble proche de l'état d'origine et la connaissance de l'état d'origine en est facilitée, comme les objets retrouvés dans la tombe de Toutânkhamon (Égypte). Dans d'autres cas, il est très difficile de re-connaître l'état d'origine à partir de l'état de découverte.

Aucun traitement de conservation ou de restauration ne peut conduire à replacer l'objet dans son état d'origine : cela est inconcevable. Certains traitements de nettoyage par exemple peuvent permettre de retrouver une forme plus proche de la forme d'origine que de la forme de découverte, mais la forme de l'objet sera sa forme après restauration (*post-restoration shape*) et non sa forme d'origine. Ceci n'empêche pas d'établir qualitativement une correspondance entre la forme après restauration et la forme d'origine.

Nous appellerons "état présent", l'état de l'objet au moment présent. L'état présent est l'état de découverte lors de la fouille mais l'état présent diffère de l'état de découverte après la fouille.

Nous retiendrons le terme "état présent", dont la traduction anglaise est *'present condition'*, afin d'éviter le terme de "état actuel" qui pourrait être traduit de manière malheureuse par *"actual condition"*. Il s'agirait d'un contresens car le terme de *"actual condition"* proposé par W.T.Chase rend compte des parties originales de l'objet par rapport aux parties ajoutées ou transformées lors de la restauration.

5. 2 La surface d'origine

L'état de l'objet est caractérisé par son matériau, sa forme et son aspect de surface.

Le matériau, dans notre cas un métal, est à son tour caractérisé par une composition et une structure métallurgique.

La forme de l'objet est définie par ses contours donc par sa surface. De même l'aspect de surface dépend bien sûr directement des propriétés du matériau à sa surface.

Nous nous intéresserons à la notion de surface d'un objet en vue de reconnaître sa forme et son aspect de surface.

5.2.a Les notions de surface

La surface est une notion très complexe qui recouvre des sens différents selon les disciplines : géométrie, physico-chimique, artistique, philosophique.

Nous examinerons deux manières de concevoir la surface : comme une limite abstraite géométrique ou comme une zone particulière d'un matériau (physico-chimique).

La surface géométrique, notion abstraite

En géométrie, la surface est une notion abstraite :

- La surface est une figure géométrique à deux dimensions de l'espace qui peut être considérée, soit comme engendrée par le déplacement d'une courbe, soit comme l'ensemble des points de l'espace satisfaisant à une loi déterminée (Robert, P. 1988).
- Ensemble théorique, mathématique de points que l'on peut définir comme limite ou frontière d'une portion d'espace, finie ou non (Larousse 1985, p 9915).

De ces deux définitions, on retiendra la notion de limite immatérielle qui n'a pas d'épaisseur et le fait que la surface définit un espace. Si cette espace est clos comme dans le cas d'un objet, alors la surface définit un volume.

Si l'on applique cette définition à la surface d'un objet, la surface représente la limite entre le (ou les) matériau(x) constitutifs de l'objet et l'environnement de l'objet.

Il s'agit d'une interface entre le matériau et le milieu qu'il soit gazeux comme l'atmosphère, liquide comme l'eau ou solide. Dans la plupart des cas cette interface sera mixte. Cette notion de limite est celle qui avait été adoptée par C.Relier et R.Bertholon pour définir la surface originelle (Bertholon, R. et Relier, C. 1990).

Pour l'objet métallique la surface représente alors le profil des limites du matériau.

Une des conséquences de l'application de cette définition à un matériau est de conférer une dimension infinie à la surface. Si l'on cherche à mesurer l'étendue de cette interface immatérielle, l'on prend en compte les moindres irrégularités que ne manque pas de présenter l'interface du matériau avec le milieu : la surface prend une dimension fractale.

La surface physique, notion concrète

En physique, la surface désigne la partie extérieure d'un corps qui le limite en tout sens (Robert, P. 1988). Mais cette surface n'est plus une limite abstraite ; elle a une matérialité et donc une épaisseur :

"La surface d'un solide ou d'un liquide est une région s'étendant sur quelques distances atomiques qui sépare l'intérieur du matériau du milieu extérieur: en général, le vide ou un gaz. Si le milieu extérieur est une autre phase dense, liquide ou solide, on parle plutôt d'interface entre les deux milieux. Les propriétés physiques et chimiques, structurales et électroniques des surfaces diffèrent notablement de celles du matériau massif: elles évoluent plus ou moins rapidement vers celles du volume, lorsqu'on s'éloigne de la surface vers l'intérieur du matériau. La région frontière est le lieu de phénomènes spécifiques dont l'étude remonte au XIXe siècle, lorsque Laplace introduisit la notion de tension superficielle." (Joanny, J.F. et Suzanne, J. 1997).

Les notions de surface et d'interface sont également similaires en physique. Leur perception est dépendante de l'échelle et de la résolution des moyens d'observations :

"Une interface peut être définie, de la façon la plus générale, comme étant la zone qui sépare deux milieux A et B. Ces milieux doivent différer par au moins une des propriétés suivantes: – composition chimique; – nature des phases: solides, variétés cristallines, liquides, gaz; – orientation cristalline (grains); – ordonnancement (ordre-désordre); – orientation du spin des électrons (domaines magnétiques).

En fait, l'usage est de parler de surface lorsqu'il s'agit de la limite entre un corps condensé (solide, liquide) et le vide ou éventuellement un gaz, et d'interface pour désigner la zone séparant deux milieux condensés. À l'équilibre, le mouvement des atomes (ou leur changement d'état), de part et d'autre de l'interface n'est pas nul; mais il se compense statistiquement, de sorte que l'interface est immobile à l'échelle de l'observation. Dans un système hors d'équilibre, les échanges ne se compensent plus et l'interface se déplace. Si les cinétiques sont suffisamment lentes, l'interface peut sembler immobile: le système est métastable . C'est le cas pratiquement de toutes les interfaces limitant les solides, à la température ambiante.

L'épaisseur réelle de la zone de transition est extrêmement faible: de un à quelques plans d'atomes, de sorte que l'interface peut être assimilée à une surface géométrique. Mais lorsqu'il y a variation de composition chimique, l'épaisseur de la zone perturbée, considérée comme interface, est généralement plus importante. L'interface continue cependant d'être assimilée à une surface tant que la méthode d'observation n'a pas une résolution latérale ou en profondeur supérieure à l'épaisseur réelle de l'interface. Examinée à une échelle plus fine, une interface peut soit disparaître, soit se résoudre en une succession d'interfaces élémentaires. Par exemple, la zone de diffusion entre deux métaux qui présentent une solution solide continue semble être une interface, quand l'échelle d'observation n'est pas suffisante. En revanche, si deux métaux forment un composé défini AB, le liseré du composé métallique AB apparaît comme une interface (macroscopique ou microscopique), alors qu'il est en réalité constitué de deux interfaces (microscopiques ou atomiques) A-AB et AB-B. Une interface est conditionnée par les propriétés de chacun des deux milieux qu'elle sépare et elle est caractérisée par une énergie, dite interfaciale ou superficielle, qui dépend de la nature des liaisons atomiques au sein des deux milieux considérés.

Les trois états de la matière (solide, liquide, gazeux) sont caractérisés par des types d'interaction entre atomes (ou molécules) très différents. À l'état solide, les atomes sont fortement liés entre eux, ce qui entraîne la rigidité du matériau et une forte énergie superficielle.

Dans un liquide, la mobilité des atomes est plus grande, ce qui lui permet de conserver son volume mais non sa forme extérieure, et l'énergie superficielle est plus faible; pour un gaz, les interactions sont négligeables et cette énergie est nulle." (Bouquet, S. et Langeron, J.-P. 1997)

L'étude physique des surfaces montre que la couche superficielle a une épaisseur variant de quelques dixièmes de nm à quelques mm. Une surface n'est jamais "propre" c'est-à-dire qu'elle n'est jamais constituée seulement des atomes du matériau mais d'une série de couches étudiées depuis quelques dizaines d'années (voir Figure 5.5).

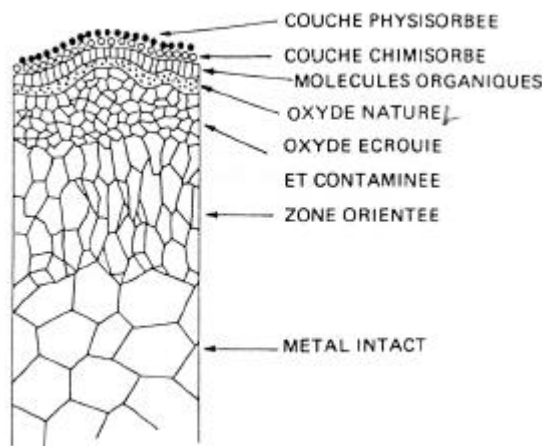


Figure 5.5. Coupe d'une surface (Beranger, G. et Charbonnier, J.C. 1988).

Dans le cas d'un métal, la zone superficielle subit des perturbations au cours des traitements mécaniques. Un polissage mécanique, même avec des grains abrasifs très fins, entraîne la formation d'une couche écrouïe dont l'épaisseur est fonction de la nature du métal et des conditions expérimentales. Cette épaisseur peut atteindre une cinquantaine de microns sans que l'on observe d'imperfections sur la topographie de la surface (Beranger, G. et Charbonnier, J.C. 1988, p 4).

Les phénomènes affectant l'interface du métal avec l'environnement sont très divers : frottement, usure et lubrification, polissage, adhésion, corrosion et couches de protection, traitements de surface, ségrégation intergranulaire, effets de barrière électronique, couches minces, adsorption et catalyse hétérogène, etc.

Tous ces phénomènes impliquent que le matériau à cœur sera différent du matériau en surface selon une épaisseur variable.

Un écrouissage dû à un traitement de durcissement par martelage ou à une technique de décoration peut créer une zone en surface dont la structure métallurgique sera différente du matériau à cœur (Figure 5.6).

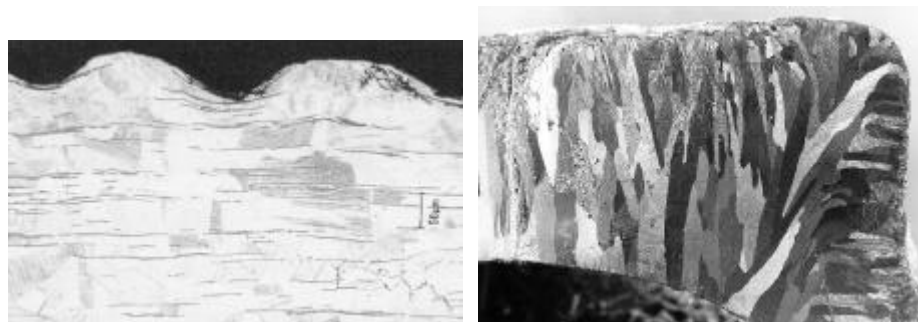


Figure 5.6 Modification de la structure métallurgique en surface. A gauche, zone de surface d'une jambière en bronze de l'Age du Bronze du dépôt de Blanot (France) montrant les inclusions de sulfure allongées horizontalement par le martelage. Ces mêmes sulfures sont incurvés sous le décor près de la surface montrant que les incisions du décor ont été obtenues

par déformation plastique (ciselure) plutôt que par enlèvement (gravure). La zone de la structure métallurgique affectée par la technique de décor est d'environ 100 à 150 μm d'épaisseur sur une épaisseur totale de la tôle d'environ 500 μm (0,5 mm) (Pernot, M. 1999, p 67). A droite vue d'une coupe métallographique d'un lingot de plomb d'époque gallo-romaine trouvé sur l'épave des Sept-Iles à Ploumanach (France) (largeur de l'image d'environ 6 cm, la structure basaltique des grains due à un refroidissement est clairement visible. Les grains proches de la surface sont nettement plus petits en raison d'un refroidissement plus rapide (Avec l'aimable autorisation de Noël Lacoudre, EDF-Valectra .

Lors de la coulée d'un objet métallique, la structure métallurgique peut être différente près de la surface en raison de conditions de refroidissement plus rapides. La taille et l'orientation des grains définissent une zone de surface dont l'épaisseur peut atteindre près d'1 cm dans le cas d'un objet massif comme un lingot (Figure 5.6). D'autres phénomènes de ségrégation se produisent notamment lors de la coulée des alliages de cuivre, laitons ou bronzes ; l'enrichissement de l'étain en surface, connu sous le nom de "*tin-sweat*", conduit à la formation d'une couche blanchâtre.

Ces exemples montrent ce que peut signifier la notion de surface physique dans le cas de métaux coulés ou martelés.

Cette notion ne s'applique pas seulement à ces cas "simples" de surface correspondant à l'interface du métal de base de l'objet avec l'environnement, aussi à des cas plus complexes de surface résultant de traitements de surface. Ces traitements de surface peuvent être effectués en vue de modifier les qualités du matériau, par exemple d'augmenter la dureté dans le cas d'une cémentation de l'acier, ou de modifier son aspect de surface, notamment dans le cas de décors (patines artificielles, placages, etc.)

Les monnaies de bronze plaquées d'argent (faux monétaires d'époque romaine) sont un exemple parmi tant d'autres d'une surface plus complexe constituée de plusieurs couches (Figure 5.7). Dans le cas de faux monétaires constitués d'une âme de cuivre recouvert d'argent (monnaies "fourrées"), la surface de l'objet est constituée de deux couches bien distinctes qui séparent l'environnement du métal de base, le cuivre. Une couche d'argent repose sur une couche d'eutectique Ag-Cu formé lors de la fabrication par un chauffage destiné à améliorer l'adhérence de l'argent. Cette surface de l'objet présente une épaisseur variable de 150 μm à 250 μm selon les endroits.

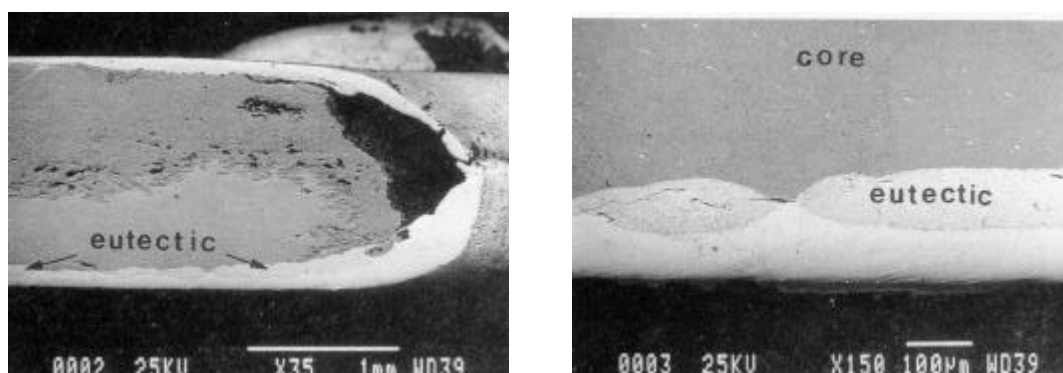


Figure 5.7 Coupe transversale d'une fausse monnaie d'époque romaine (faux du denarius de L.Calpurnius Piso), à gauche. La surface est constituée de plusieurs couches avec parfois des cavités. A droite, détail de la surface inférieure montrant une couche d'argent en bas, une couche discontinue d'eutectique Ag/Cu et le cœur du matériau constitué d'alliage cuivreux (Zwicker, U. et al. 1993, p 238).

Le cas plus complexe de l'étamage d'un alliage cuivreux a été bien étudié par N.Meeks qui a montré que la surface d'un bronze étamé peut être très différente selon la technique employée (Meeks, N. 1993b). Selon les conditions de température et de durée du traitement thermique, il peut apparaître en surface un certain nombre de composés métalliques du cuivre et de l'étain (Figure 5.8).

Remarquons ici que la connaissance des techniques de fabrication est essentielle pour permettre de comprendre la surface avant corrosion et donc ce qu'elle est devenue après la corrosion.

Les exemples précédents montrent des disparités, voire des couches distinctes, dans les composés métalliques de surface.

Nous pouvons étendre la notion de surface de l'objet à la présence de couches non métalliques. Par exemple un métal patiné artificiellement présente une surface constituée d'une ou plusieurs couches de composés oxydés, voire de produits organiques comme des cires ou des résines, et d'une couche de métal modifié intermédiaire avec le métal de base.

De même, une incrustation constituée soit d'éléments métalliques (damasquinure), soit de composés métalliques (nielle), soit de composés minéraux non métalliques (émaux) ou encore de matériaux organiques (ivoire, os, etc.) fait partie de la surface de l'objet. L'épaisseur d'une telle surface pouvant englober l'épaisseur des incrustations et l'épaisseur de la zone métallique affectée par ce décor (striation, écrouissage particulier).

On pourrait employer cette autre définition de la **surface d'un objet métallique** : la zone partant de l'interface avec l'environnement jusqu'à la limite inférieure de la zone du métal différente du métal de base en composition ou en structure métallurgique.

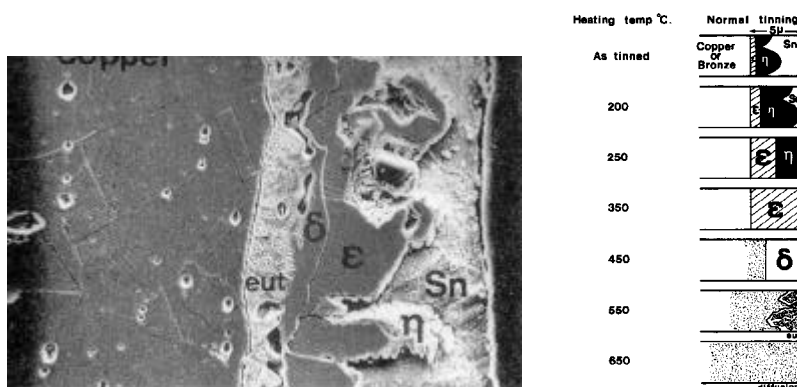


Figure 5.8 Coupe transversale d'un bronze étamé moderne montrant les différentes phases successives étain/cuivre, à gauche. Les couches composant la surface ont une épaisseur de 50 μm . A droite, schéma montrant l'évolution de la surface étamée en fonction de la température : les différentes phases disparaissent progressivement avec la diffusion de l'étain dans l'alliage (Meeks, N. 1993b, p 257).

Une telle définition de la surface d'un objet soulève néanmoins quelques difficultés.

Tout d'abord l'identification d'une telle surface dépend des moyens d'investigation et de l'échelle à laquelle s'effectue l'observation : une zone homogène en coupe transversale à un grossissement de 50 pourra présenter des variations à un grossissement supérieur, ou des différences invisibles à l'observation microscopique seront révélées par une analyse de composition.

De plus dans le cas d'un matériau très peu homogène, ou d'un matériau présentant un gradient continu de concentration sur toute son épaisseur, il devient très difficile de définir une zone de surface différente du cœur du matériau. Cela revient à qualifier l'épaisseur totale du matériau de "surface" ; la surface ne veut alors plus dire grand chose et cette notion devient inutilisable. Cette définition trouve ici ses limites mais il s'agit aussi de cas limites.

La surface de l'objet métallique

Quelle définition choisir de la surface de l'objet métallique :

1. La surface représente la limite entre le (ou les) matériau(x) constitutifs de l'objet et l'environnement de l'objet. Constituant une limite abstraite, la surface n'a pas de matérialité, donc pas d'épaisseur (ou une épaisseur nulle).

2. La surface constitue la zone partant de l'interface avec l'environnement jusqu'à la limite inférieure de la zone du métal différente du métal de base en composition ou en structure métallurgique (ou jusqu'à la limite supérieure de la zone homogène située au cœur du métal).

Quelle définition devons-nous adopter ?

La définition de la surface est importante : l'énoncé « la couche de corrosion supportant la surface d'origine » peut avoir des sens très différents selon que la surface d'origine est considérée comme une limite géométrique abstraite ou comme une couche de matière d'une certaine épaisseur.

Dans la première définition, la notion de surface est dissociée de la nature du matériau qui la définit puisqu'il s'agit d'une limite abstraite. La surface ne définit dans ce cas que la forme et ne rend pas compte de l'aspect de surface. En effet la surface d'une fibule présentant une patine artificielle de couleur brune est alors rigoureusement la même que la surface d'une fibule de même forme patinée en vert. Pourtant des différences sensibles permettent de distinguer ces deux fibules de même type. Premièrement l'aspect de surface est différent : l'un présente une couleur brune, l'autre une couleur verte. De plus la couche de patine de surface peut présenter des différences de composition et/ou de structure à l'origine de ces perceptions colorées.

Du point de vue des techniques de fabrication, la surface résulte de traitements qui ont modifié les couches ou zones constituant l'interface de l'objet avec son environnement. L'étude de ces couches ou de ces zones peut apporter inversement une information sur la nature des traitements réalisés. Le même raisonnement s'applique concernant les conditions d'utilisation de l'objet.

Les notions de rugosité et de profil sont voisines. Nous distinguerons la rugosité comme le relief de faible amplitude résultant de traitements de surface (abrasion, polissage, attaque chimique) ou de conditions d'utilisation (usure) et le profil comme le relief, généralement plus important, résultant de traitements de décoration (gravure, ciselure, repoussé, etc.) ou d'altérations (enfoncements provenant de chocs ou de contraintes, voire usure prononcée modifiant la forme à l'échelle macroscopique).

La surface au sens physique nous semble rendre compte davantage de la complexité de la surface tant du point de vue de ses propriétés qui définissent l'aspect de surface, que du point de vue de la constitution des couches ou zones.

Du point de vue archéologique, cette notion physique de la surface constitue un concept plus complexe mais aussi plus riche que la notion abstraite de surface en tant que limite.

La surface présente différentes propriétés dont certaines permettent de définir l'aspect de surface ou la forme de l'objet :

- Rugosité (aspect de surface) ;
- Éclat (aspect de surface) ;
- Couleur (aspect de surface) ;
- Profil (forme) ;
- Épaisseur, etc.

5.2.b Définition de la surface d'origine

Terminologie actuelle

De nombreux termes ont été proposés et employés depuis plus d'un siècle par de nombreux auteurs que nous commentons ci-dessous. Certains auteurs ont employé plusieurs termes parfois dans le même ouvrage. Difficulté supplémentaire, les termes choisis ont rarement fait l'objet d'une définition précise de la part de ces auteurs. Un index des termes relatifs à la surface d'origine dans les publications consultés figure dans les documents d'accompagnement (voir CD-Rom). Les termes employés pour qualifier la surface sont également transposés aux notions d'aspect (aspect primitif), ou de forme (forme primitive).

Patine

"Patine" et ses équivalents anglais et italien "patina", et allemand "Patina", ont été employés pour désigner la surface des objets métalliques corrodés dès les premières publications sur la conservation des objets métalliques archéologiques vers la fin du XIXe siècle. Des distinctions ont été proposées entre "patine noble" et "patine vile" par R.J. Gettens dans les années 1950.

C'est un terme largement employé dans tous les domaines de la conservation-restauration et également dans le domaine de la sculpture où il désigne un traitement de surface de finition colorée. La pluralité de ses acceptions ne permet pas de l'employer dans un sens univoque.

Epiderme, peau

Les termes "épiderme" et "peau" ont été employés de même que leur équivalent anglais "*epidermis, skin*", allemand "*Epidermis, Haut*" et espagnol "*epidermis*".

Le terme "épiderme" est, depuis longtemps, couramment employé en sculpture par transposition des qualités du modèle à la matière sculptée. Il s'est transposé naturellement au domaine de la restauration des sculptures : "*restauration de l'épiderme*" désigne un traitement de la surface des statues en bronze et laitons (Monuments Français 1994).

Le terme "*épiderme*" est couramment employé dans le domaine de la conservation de la pierre. M. Parent insiste sur l'importance de la conservation de l'épiderme de la pierre en l'opposant à la pratique courante de remplacement des pierres altérées : "*Mais la pierre dont l'épiderme transmet un message sensible, qu'elle soit motif décoratif ou à plus forte raison sculpture, recèle tant de valeur émotive que ce serait une victoire décisive du patrimoine que de pouvoir garantir sa survivance grâce aux nouvelles approches scientifiques.*" (Philippon, J. et al. 1992, p13). Lorsque l'altération de l'épiderme de la pierre (marbre, calcaire, etc) conduit à une transformation chimique du matériau accompagné d'une conservation de la structure cristalline, cette couche altérée est appelée "*epigeny layer*" ou "*epigenic layer*" (Vergès-Belmin, V. et Bromblet, P. 2000). L'épidermure désigne quant à lui une exfoliation légère d'une pierre calcaire (Baudry, M.-T. 1984, p 618).

Employé également en ciselure pour les mêmes raisons, "épiderme" désigne la surface du métal. Nous en avons retrouvé un exemple dans un ouvrage sur l'orfèvrerie datant de la fin du XIXème, (Havard, H. 1900, p 167).

Le terme de peau, également employé en sculpture, est utilisé dans l'industrie pour désigner la surface des pièces (peau interne et peau externe d'un tuyau par exemple (Mousset, P. 1990)). Très employé dans le domaine de la fonderie, il désigne "*la surface d'un exemplaire fondu, brut de fonderie, dans son aspect physique*" (Baudry, M.-T. 1984, p 632), (Rama, J.P. 1988, p 366).

La notion de peau est d'ailleurs cohérente avec le terme de noyau métallique utilisé pour désigner le métal subsistant. Ce dernier terme est employé depuis les débuts de la conservation en français, anglais et allemand. L'analogie provient ici plutôt du fruit que de la personne humaine.

Dans le domaine de la conservation des objets métalliques archéologiques, "épiderme" a été proposé par A. France-Lanord et a connu une bonne diffusion en français où il est encore employé. Il n'a pas connu ce succès dans les langues anglaises, allemande ou italienne. "Epiderme" a une légère connotation scientifique par rapport à "peau" qui est resté peu employé.

Surface primitive

"Surface primitive" se retrouve dans les traductions anglaise "*primitive surface*", allemande "*ursprüngliche Oberfläche*" et espagnol "*superficie primitiva*". L'usage des termes français et anglais est moins courant de nos jours que vers les années 1960. En revanche le terme allemand est très employé.

L'adjectif "primitif" possède plusieurs sens en français : 1. Qui appartient au premier état d'une chose ; premier, initial, originel. 2. Qui constitue l'élément premier, fondamental. 3. Se dit d'une personne simple, fruste, ou d'une chose rudimentaire. 4. *Vieilli*. Se dit des sociétés humaines restées à l'écart de la civilisation occidentale, industrielle. 5. [Médecine] Se dit d'une affection autonome, qui n'est pas la conséquence d'une autre. Synonyme : idiopathique, essentiel, primaire (Larousse 1999).

Le premier sens de "primitif" est donc synonyme de "originel" (cf. infra).

Surface ancienne, surface antique.

Les traductions allemandes de "surface ancienne" ou de "surface antique" sont très courantes : *Antike Oberfläche, ehemalige Oberfläche, ehemals Antike Oberfläche, ehemals originale Oberfläche, originale Antike Oberfläche*.

L'association de l'adjectif "*originale*" avec l'adjectif "*ehemals*" ou le substantif "*Antike*" permet de comprendre "*originale*" dans un sens relatif à l'origine (cf. infra).

Ces termes ne sont en revanche pas usités en français ; ils se traduiraient par "*surface d'autrefois*" ou "*surface antique*".

Nous n'avons pas retrouvé d'occurrences de "*ancient surface*" ou "*antic surface*" qui serait des équivalents anglais, mais seulement "*authentic surface*" et "*former surface*". Le terme de "*authentic surface*" semble avoir été employé dans un sens proche de "surface antique" et non pour distinguer la surface des parties ajoutées lors de la restauration de la surface des parties originales. Quant à "*former surface*", il apparaît dans un article en anglais écrit par des auteurs allemands.

On trouve aussi mentionné en français "*surface archéologique*" qui semble prendre le sens de "surface antique", mais ce terme peut entraîner des confusions avec la surface présente ou la surface de découverte de l'objet archéologique.

Surface originelle, surface d'origine

Ces termes sont les plus courants dans les publications que nous avons consultées que ce soit en français "*surface originelle*" ou "*surface d'origine*", en anglais "*original surface*", en allemand "*originale Oberfläche*", en italien "*superficie originaria*" ou "*superficie originale*", ou en espagnol "*superficie original*".

Les langues anglaises et allemandes ne connaissent qu'un adjectif pour désigner des acceptions exprimées en français ou en italien par différents termes.

Ainsi les adjectifs français et anglais "*original*" et allemand et italien "*originale*" signifient tous (Larousse 1999) : 1. Qui émane directement de l'auteur, de la source, de la première rédaction. 2. Qui semble se produire pour la première fois; qui n'imité pas. 3. Qui écrit, compose d'une manière neuve, personnelle. 4. Qui ne ressemble à aucun autre; excentrique.

L'adjectif "original" dont le sens est lié en français au problème de l'authenticité n'a pas été associé à la désignation de la surface lors de l'abandon.

Mais les adjectifs anglais "*original*" et allemand "*originale*" comprennent également le sens des adjectifs français "*originel*" ou italien "*originario*" : Qui remonte jusqu'à l'origine (Larousse 1999).

Le français compte encore l'adjectif "*originaire*" qui a deux sens : 1. Qui vient de, qui tire son origine de tel lieu. 2. Que l'on tient de son origine, qui existe à l'origine (Larousse 1999). Le premier sens pallie l'absence de verbe français équivalent au verbe anglais "*originate*" et le second est similaire à "*originel*".

L'absence en allemand d'un terme particulier équivalent à "originel" semble expliquer tant l'association mentionnée précédemment entre plusieurs adjectifs que le succès du terme "*ursprüngliche Oberfläche*". En revanche, l'emploi anglais de "*original surface*" ne s'accompagne pratiquement jamais de qualificatifs supplémentaires précisant la position temporelle.

En italien, les adjectifs "*originaire*" (*originario*) et "*original*" (*originale*) sont utilisés couramment comme des synonymes, mais ils peuvent aussi faire l'objet d'emplois particuliers. Dans ce cas le mot "*original*" (*originale*) indique toutes les actions faites par l'homme, dont la restauration, qui peuvent se cumuler sur un seul objet. Le mot "*originaire*" désigne alors seulement l'action de création primaire faite par l'artiste ou l'artisan (Rossetti, L. 2000).

L'emploi en français des adjectifs "original" et "originel" est assez bien établi : on parlera d'une partie originale comme d'une partie constitutive de l'intégrité de l'objet pour la distinguer d'une partie ajoutée

ou transformée (comme une partie restaurée). L'adjectif "originel" renvoie essentiellement à la création de l'objet.

Le terme "surface d'origine" est apparu récemment peu après qu'une définition de "surface originelle" a été proposé en 1990. Une des raisons du choix de ce terme pourrait être d'atténuer le sens très fort de "originel" comme celui qu'il prend dans l'expression "péché originel", à moins que ce choix ne soit lié à une tentative de débarrasser la conservation des objets archéologiques du pesant fardeau de la culpabilité judéo-chrétienne !

Surface à l'abandon

Le terme de "surface à l'abandon" a été proposé par L.Robbiola en 1990 (Robbiola, L. 1990). Accompagné d'une définition précise, il ne comporte pas d'ambiguïté de sens et est bien adapté au cas des objets archéologiques : tout justifierait son emploi. Hélas, son emploi est loin d'être établi que ce soit dans la littérature de langue française ou dans la littérature de langue étrangère où l'on ne retrouve aucune occurrence de ses traductions possibles. L.Robbiola emploie d'ailleurs lui-même "*original surface*" dans ses publications en langue anglaise et "surface originelle" dans certaines publications collectives.

Autres désignations

Employée dans les études de corrosion, le terme "surface initiale" désigne la surface métallique avant corrosion (Lamoureux, J.-J. 1994, p 72). De nombreuses autres désignations font indirectement référence à la surface dont : "*surface features*", "*surface markings*", "*surface details*", "*Oberflächendetails*".

Définition de la surface d'origine

Comment désigner la surface de l'objet lors de son abandon ? Cette multiplicité des termes, recouvrant parfois des acceptions différentes de cette notion, est révélatrice des doutes et des hésitations sur la définition et la désignation de la surface d'origine.

Il nous semble important de proposer maintenant une terminologie précise et cohérente qui puisse servir d'outil de description et d'échange d'informations et qui trouve des équivalents dans d'autres langues.

Comme nous l'avons vu précédemment cette terminologie comporte des familles de termes relatives aux phases d'existence de l'objet. Notre choix se portera vers des termes dont la traduction soit facile et exempte d'ambiguïtés, et qui ne risque pas d'entraîner des contresens (comme par exemple entre les mots français "actuel" et anglais "*actual*").

Concernant l'appellation de la surface de l'objet lors de son abandon, nous sommes conduits à écarter en premier lieu les termes suivants :

- "Patine" en raison de ses multiples acceptions et donc de l'imprécision de son emploi ;
- Les termes d'épiderme ou de peau dont l'allusion anatomique se conçoit pour la sculpture mais devient étrange pour d'autres objets et dont l'emploi tend à disparaître ;
- "Surface ancienne" en raison de l'imprécision de la référence, puisqu'elle ne désigne pas une phase particulière de l'existence de l'objet ;
- "Surface antique" en raison de la référence implicite à une époque particulière, l'Antiquité, notamment en français ;
- "Surface primitive" et "surface initiale" en raison de la référence à l'état premier de l'objet qui n'est généralement pas celui de l'abandon ;
- "Surface originelle" pour la même raison malgré un emploi déjà répandu.

Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, le terme de "surface à l'abandon" serait le plus adapté. Mais l'adoption dans les différentes langues européennes d'un adjectif lié à la notion d'origine nous conduit à choisir par pragmatisme un terme possédant la même racine.

Désigner la phase de l'abandon comme référence "d'origine" rappelle que d'un point de vue archéologique l'objet est d'abord identifié par rapport à son contexte de découverte. Les techniques

élaborées d'enregistrement du contexte montrent l'importance de cette référence. L'objet provient d'un contexte qui représente son "dernier domicile connu", c'est-à-dire sa première origine connue de nous et parfois la seule.

Bien sûr avant de se retrouver dans ce contexte, l'objet a parfois eu une longue histoire antérieure. Il a pu connaître de multiples endroits et fonctions. A partir de ce contexte l'étude archéologique va, en tentant de déterminer les phases précédant l'abandon, rechercher les origines antérieures successives. La reconnaissance des différentes phases antérieures peut conduire jusqu'à la période de création.

Dans certains domaines comme l'histoire de l'art, la notion d'état d'origine (ou état originel) se réfère à l'état de l'objet ou l'œuvre à la fin de sa période de création (état "neuf"). Cette définition s'applique bien à des objets ou œuvres dont la période de création est clairement dissociée de la période d'utilisation.

En revanche, cette définition devient difficile à appliquer dans le cas d'objets ou d'œuvres dont la période de création n'a jamais été terminée, soit en raison d'un arrêt dans le processus de création (des "fabricats" archéologiques à "L'esclave" de Michel-Ange), soit en raison de processus de modification et d'utilisation concomitants (comme certains outils).

Il nous semble donc justifié de réserver le terme d'état d'origine à l'état lors de l'abandon. Suivant la logique de la terminologie proposée pour les différents états de l'objet, nous proposons de retenir le terme français de "surface d'origine".

La référence à l'état premier ou initial de l'objet est moins appuyée dans le terme "surface d'origine" que dans celui de "surface originelle". Ce terme constitue un compromis entre précision et usage de la terminologie.

Il nous faut alors proposer la définition suivante valable pour les objets métalliques archéologiques :

La surface d'origine est la surface de l'objet métallique lors de son abandon. L'abandon, volontaire ou involontaire, marque la fin des phases anthropiques de son existence avant sa découverte.

La surface d'origine constitue le volume partant de l'interface avec l'environnement d'abandon jusqu'à la limite inférieure de la zone du métal différente du métal de base en composition, en propriétés physico-chimiques ou en structure métallurgique.

Cette définition est différente de celle de la surface originelle qu'avait proposée C.Relier et R.Bertholon qui insistaient alors sur la notion de limite abstraite et sur l'immatérialité de la surface originelle. Nous reprendrons cette notion de limite ultérieurement.

Français	surface d'origine
Anglais	original surface
Allemand	originale Oberfläche
Italien	superficie originale ou originaria
Espagnol	superficie original

Tableau 5.1 Termes équivalents à surface d'origine dans quelques langues européennes.

En tant que surface, la surface d'origine présentait certaines propriétés définissant l'aspect de surface d'origine et la forme d'origine :

- Rugosité d'origine ;
- Éclat d'origine ;
- Couleur d'origine ;
- Profil d'origine ;
- Épaisseur d'origine, etc.

La surface d'origine possédait toutes ces propriétés qui nous sont a priori inconnues. De même que nous avons montré que l'état d'origine ne peut jamais être matériellement constaté, ni retrouvé, mais qu'il peut être connu par une interprétation de l'état de découverte, la surface d'origine ne peut jamais être matériellement constatée, ni retrouvée. Elle ne peut être connue que par une interprétation de la surface de découverte.

Dans le cas d'objets issus de fouilles anciennes, la surface présente n'est plus la surface de découverte car des modifications ont pu survenir durant la période post-découverte comme des interventions de conservation ou de restauration ou une corrosion post-découverte.

5.2.c Aspect de surface d'origine

La connaissance de l'aspect de surface d'origine nécessite la re-connaissance de la rugosité d'origine, de l'éclat d'origine, de la couleur d'origine, etc. Elle passe par une étude et une interprétation de traces possibles de ces propriétés sur ou dans la surface de découverte.

Toutes ces propriétés de la surface sont susceptibles d'être modifiées par la corrosion plus ou moins rapidement.

Ainsi l'éclat ou la couleur d'une surface métallique est très rapidement modifié même dans des conditions atmosphériques habituelles (à 25 °C, HR environ 50 %, air raisonnablement pur) : sur l'aluminium, cela peut survenir en quelques secondes, sur le cuivre en quelques heures, voire plusieurs jours, sur l'argent quelques mois, etc.. Ces modifications interviennent sans que des variations de volume appréciables à l'échelle macroscopique ne se produisent.

La rugosité de la surface peut varier avec le développement de films de corrosion dépassant le 1/10 mm suivant la sensibilité tactile ou la perception d'une modification de la réflectance.

L'aspect de surface d'origine est donc très rapidement modifié par la corrosion dès l'abandon ; l'aspect de surface de découverte est donc généralement très différent de l'aspect de surface d'origine.

Aussi il est très rare de pouvoir connaître l'éclat d'origine. Des informations sont depuis longtemps recherchées dans les sources écrites voir à ce sujet (Born, H. 1993), (Craddock, P. et Giunlia-Mari, A. 1993), (Hughes, R. 1993). Quelques chercheurs se sont consacrés à l'étude de l'aspect de surface d'origine comme Meeks (Meeks, N. 1993a). Ces travaux concernent les miroirs en bronze à haute teneur en étain qui présentent un bon comportement à la corrosion dans les conditions d'enfouissement.

5.2.d Profil d'origine et limite de la surface d'origine

Un profil est la forme d'un contour ou d'une limite. Le profil de la surface est la forme de la limite de la surface (autrement dit, la forme de l'interface entre le matériau et l'environnement). Le profil correspond à la notion de surface géométrique ; c'est donc une notion abstraite.

Un profil de surface définit une forme, dans notre cas la forme de l'objet.

La limite de la surface est donc d'une importance capitale : on perçoit la forme générale d'un objet parce que l'on voit son profil, c'est-à-dire la forme de la limite de sa surface.

Sans une vision stéréoscopique (expérience simple à réaliser qui consiste à ne regarder que d'un œil), on ne perçoit d'un objet qu'un seul profil à la fois, c'est-à-dire la forme de la limite de la surface dans un seul plan. Il faut alors déplacer l'angle de vision ou l'objet pour percevoir les autres profils et prendre conscience par interprétation de la forme générale de l'objet.

Avec une vision stéréoscopique, cette perception est plus rapide puisque deux profils sont perçus simultanément, ce qui permet aussi de percevoir le profil de la surface sans que celui-ci ne se détache nécessairement d'un fond. L'interprétation de la forme générale est donc aussi plus rapide, et devient immédiate lorsqu'il s'agit d'objets de formes familières qui sont déjà "en mémoire".

On peut comparer le profil de la surface au "blister", ce type d'emballage constitué d'un fin film plastique transparent plaqué sous vide à la surface des objets pour les protéger lors de leur vente. Imaginons un blister d'épaisseur extrêmement fine, voire presque nulle. Si l'on découpe soigneusement

le blister et que l'on retire l'objet, on obtient une enveloppe vide qui conserve fidèlement la forme de l'objet. Le profil de la surface peut être comparé à l'ensemble du blister qui "matérialise" la limite de la surface en tout point de l'objet.

Le rappel de ces évidences a pour objectif de souligner l'importance du profil et donc de la limite de la surface dans la connaissance de la forme d'un objet.

Le profil d'origine (ou le profil de la surface d'origine) est la forme de la limite de la surface d'origine.

Le profil de la surface d'origine définit donc la forme d'origine de l'objet, c'est-à-dire la forme qu'avait l'objet lors de son abandon. C'est une information archéologique très importante dont dépendent l'identification de l'objet et son étude typologique.

Mais ce profil de la surface d'origine peut disparaître rapidement. Après l'abandon de l'objet, la corrosion ou d'autres phénomènes d'altération peuvent conduire à la transformation du métal en produits de corrosion et/ou au dépôt de sédiments ou de précipités calcaires sur la surface d'origine.

La surface est donc plus ou moins perturbée par la corrosion et la limite de la surface peut ne plus être visible en raison de la formation de produits de corrosion ou de dépôts. La limite de la surface d'origine ne correspond plus à la limite de la surface présente. Le profil de la surface présente ne définit alors plus la forme de l'objet.

Pour re-connaître la forme d'origine de l'objet, il faut retrouver la **limite de la surface d'origine** (*limit of the original surface*). Ce concept de limite de la surface d'origine est donc fondamental pour la connaissance de l'objet.

La limite de la surface d'origine peut ou non avoir été conservée sur ou au sein de la surface présente qui, le plus souvent, diffère notablement de la surface d'origine en composition et en structure. En effet, la surface présente est formée d'une succession de couches de produits de corrosion, parfois mélangés à des sédiments ou des dépôts de formation chimique ou biologique.

Étant une limite, la limite de la surface d'origine n'a pas de matérialité. En conséquence la limite de la surface d'origine ne peut pas être assimilée à une couche de corrosion. Mais la limite de la surface d'origine peut être située au-dessus, au-dessous, voire au sein d'une couche de corrosion.

Les mécanismes de corrosion auront donc une influence majeure sur la conservation ou non de la limite de la surface d'origine. Selon les mécanismes de corrosion, il sera possible ou non de re-connaître également d'autres propriétés de la surface d'origine liée à son aspect.

Comme nous l'avons vu, il n'est pas concevable de retrouver la surface d'origine en tant que telle. Mais on peut chercher à localiser la limite de la surface d'origine au sein de la surface présente pour re-connaître la forme d'origine.

La localisation de la limite de la surface d'origine nécessite des outils conceptuels nouveaux, les marqueurs de la limite de la surface d'origine. Mais auparavant, il nous faut soulever le problème de la déformation de la limite de la surface d'origine.

Il serait également possible d'employer un terme désignant précisément ce concept. Nous proposerions alors le terme "limitos" (substantif féminin) comme désignant la limite de la surface d'origine, mais nous ne l'emploierons pas dans ce mémoire.

5.2.e Position de la limite de la surface d'origine et forme d'origine.

Nous venons de voir que la limite de la surface d'origine définit normalement la forme d'origine de l'objet, c'est-à-dire sa forme lors de son abandon. Mais est-ce toujours le cas, notamment lors de la découverte ?

Nous reprendrons tout d'abord l'image du blister. Imaginons que l'on pique le blister avec une aiguille muni d'un tuyau relié à un compresseur. Introduisons de l'air comprimé dans le blister ; il se gonfle et se déforme. La déformation sera probablement irrégulière ; les arêtes résistent mieux aux contraintes exercées par la pression de l'air comprimé que les faces.

La pression a provoqué le déplacement du blister qui représente la limite de la surface de notre objet emballé. Déplacée, la limite de la surface (le blister) ne correspond plus au profil de la surface de l'objet. La limite de la surface ne définit plus la forme de notre objet.

Ce phénomène de déplacement de la limite de la surface se produit également sur les objets archéologiques métalliques du fait de la corrosion. Le cas des décors de damasquinure est très courant ; non pas que ce phénomène soit plus fréquent sur ce type de surface mais parce qu'il est plus facile d'en prendre conscience.



Figure 5.9 Vue d'une plaque dorsale en fer damasquinée de laiton d'époque mérovingienne découverte sur le site de Saint-Denis (France) après restauration. A gauche, vue générale. A droite, détail de la surface restaurée correspondant à la zone inférieure de la vue générale.

(Photographie : R.Bertholon, avec l'aimable autorisation de N.Meyer-Rodrigues, Unité Municipale d'Archéologie de Saint-Denis).

Sur la plaque dorsale mérovingienne en fer damasquinée de laiton, la surface restaurée montre des déformations importantes (Figure 5.9 à gauche). D'autres objets similaires moins corrodés présentent des surfaces planes ; les déformations sont donc ici une conséquence des altérations. Des écarts de plusieurs millimètres peuvent être constatés entre des zones du décor normalement situées sur le même plan.

Durant l'abandon, la corrosion a déplacé (ou "dilaté") la surface avec une ampleur variable (Figure 5.9 à droite). Le nettoyage mécanique effectué durant la restauration a retrouvé la limite de la surface d'origine révélant ce qui reste de la damasquinure "en tous points" de la surface ou presque. Mais en raison du déplacement de la limite de la surface d'origine, le profil de la surface restaurée ne correspond plus au profil de la surface d'origine. La forme restaurée est sensiblement différente de la forme d'origine.

La limite de la surface d'origine ne définit donc pas toujours le profil de la surface d'origine en raison de son déplacement dû aux phénomènes d'altération. Par expérience, on peut considérer que ce déplacement s'effectue toujours vers l'extérieur de l'objet.

Nous devons donc introduire une condition et un concept supplémentaires:

- la limite de la surface d'origine définit le profil de la surface d'origine, et donc la forme d'origine, si elle est à sa position d'origine ;
- La position d'origine (*original position*) de la limite de la surface d'origine est sa position lors de l'abandon.

Si la limite de la surface d'origine n'est plus à sa position d'origine, alors le profil de la surface défini par la limite de la surface d'origine ne correspond plus à la forme d'origine.

La surface n'est pas toujours "soulevée" par des produits de corrosion qui se développent au-dessous. Elle peut être "dilatée", c'est-à-dire qu'une partie de ses couches a augmenté d'épaisseur. En conséquence la limite de la surface d'origine ne se retrouve pas dans sa position d'origine.

Dans le cas de la plaque dorsale en fer damasquiné, la limite de la surface d'origine est déplacée de manière irrégulière, mais dans certains cas la limite de la surface d'origine peut être également déplacée en tout point sur ou au sein de la surface de découverte. Dans ce cas, le profil défini par la limite de la surface d'origine ne correspond pas au profil de la surface d'origine mais à un profil homothétique du profil de la surface d'origine. La forme définie par la limite de la surface d'origine présente les mêmes proportions mais des dimensions supérieures.

5. 3 Marqueurs de la limite de la surface d'origine

Comment localiser la limite de la surface d'origine à partir de la surface de découverte ? Rappelons que l'objet est une source primaire de l'étude archéologique. C'est donc à partir de sa constitution physico-chimique que nous pouvons chercher à re-connaître ses caractéristiques d'origine :

- le (ou les) matériau(x) (*material*) en terme de composition, de structure, etc. ;
- la forme (*shape*) ;
- l'aspect de surface (*surface appearance*).

C'est donc à partir de l'état de découverte (ou d'un état ultérieur) qu'il nous faut identifier des indices permettant de re-connaître les matériaux d'origine, la forme d'origine et l'aspect de surface d'origine.

Nous venons de voir que la re-connaissance de la forme d'origine implique dans un premier temps de localiser la limite de la surface d'origine, puis dans un second temps d'évaluer si la limite de la surface d'origine est ou non à sa position d'origine.

5.3.a Nature des marqueurs de la limite de la surface d'origine

La localisation de la limite de la surface d'origine nécessite d'identifier certains caractères des couches de corrosion connus pour indiquer la position relative de la limite de la surface d'origine.

Un caractère d'une couche de corrosion donnant une indication sur la localisation de la limite de la surface d'origine sera qualifié de marqueur de la limite de la surface d'origine (*marker of the limit of the original surface*).

On distinguera donc plusieurs types de marqueur de la limite de la surface d'origine :

- Marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine, MSL (*superior limit of the original surface marker, SLM*) : caractère d'une couche de corrosion indiquant que la limite de la surface d'origine est située sous cette couche ;
- Marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine, MIL (*inferior limit of the original surface marker, ILM*) : caractère d'une couche de corrosion indiquant que la limite de la surface d'origine est située sur cette couche ;
- Marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine, MCL (*corresponding to the limit of the original surface marker, CLM*) : caractère de la surface d'une couche de corrosion ou d'une interface de couches de corrosion indiquant que la limite de la surface d'origine correspond à cette surface ou cette interface ;

Un marqueur est un caractère ou une propriété d'une couche de corrosion. Étant un caractère ou une propriété, le marqueur n'a en lui-même aucune matérialité. Il se réfère à une couche de corrosion qui, elle, a une matérialité.

Un marqueur n'est donc en aucun cas une couche de corrosion. Nous nous démarquons ici de la notion de "*marker layer*" employée par W.T.Chase pour désigner la couche de cuprite indiquant la surface d'origine dans les couches de corrosion des alliages cuivreux.

Un marqueur nécessite d'être défini précisément ; le (ou les) caractère d'une couche de corrosion figurant seul (ou associés) dans la définition du marqueur est indiqué en terme de présence ou d'absence.

Les marqueurs sont indépendants et ne possèdent pas de propriétés de "réciprocité". Ainsi si un marqueur est défini par un caractère relatif à la présence d'un élément donné, ceci n'implique pas que le caractère relatif à l'absence de cet élément donné définisse à son tour un marqueur. Ainsi, "la présence

d'éléments du sédiment (grains de sable par exemple) dans une couche de corrosion" constitue un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine. Mais "l'absence d'éléments du sédiment dans une couche de corrosion" ne constitue pas pour autant un marqueur de la limite de la surface d'origine, qu'il soit supérieur ou inférieur.

Marqueurs supérieurs et inférieurs de la limite de la surface d'origine (MSL et MIL)

Les marqueurs supérieurs et inférieurs de la limite de la surface d'origine permettent une **localisation relative** de la limite de la surface d'origine.

Ainsi le fait qu'une couche de corrosion présente un caractère reconnu comme un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine (MSL), implique que la limite de la surface d'origine est sous cette couche sans préciser où exactement : ce peut-être juste au-dessous c'est-à-dire à l'interface de cette couche avec la couche inférieure, mais ce peut être aussi plus loin, sous ou au sein des couches inférieures.

Par exemple, la "présence d'éléments du sédiment" (grains de sable) dans une couche de corrosion est considérée comme un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine. Ce caractère de cette couche indique que la limite de la surface d'origine est sous cette couche, sans indiquer où exactement.

Le même raisonnement s'applique à une couche de corrosion présentant un caractère reconnu comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine (MIL). La limite de la surface d'origine est située au-dessus de cette couche : ce peut-être juste au-dessus, c'est-à-dire à l'interface de cette couche avec la couche supérieure, mais ce peut être aussi plus loin, sur ou au sein des couches supérieures.

Par exemple, la "présence d'une sous-structure pseudomorphe de la structure métallurgique" est considérée comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine. Ce caractère de cette autre couche indique que la limite de la surface d'origine est sur cette couche, sans indiquer où exactement.

Marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL)

Le troisième type de marqueur, marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL), est légèrement différent. Il s'agit d'un caractère d'une surface ou d'une interface (au sens géométrique) qui indique une **localisation absolue** de la limite de la surface d'origine (par opposition aux indications relatives des marqueurs supérieur et inférieur).

Ce pourrait être un profil remarquable d'une interface entre deux couches de corrosion par exemple.

Marqueurs complexes

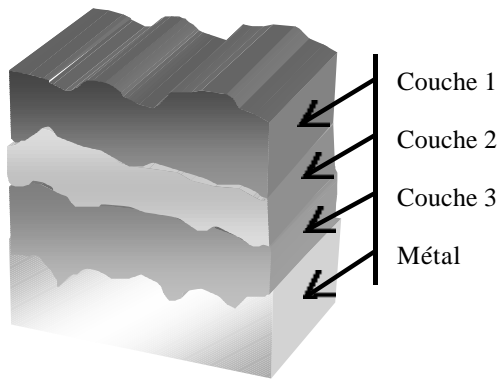
Nous pouvons également supposer l'existence de marqueurs résultant non pas d'un seul caractère d'une couche de corrosion mais d'une combinaison de caractères donnés. Dans ce cas, la présence d'un seul des caractères ne constitue pas le marqueur : celui-ci n'existant que par la présence de l'ensemble des caractères donnés.

Ces marqueurs ne constituent pas un type supplémentaire de marqueur ; un marqueur complexe pouvant être un marqueur supérieur, inférieur ou correspondant. Sitôt l'existence du marqueur reconnue, celui-ci indique la localisation de la limite de la surface d'origine selon les modalités décrites ci-dessus.

5.3.b Emploi des marqueurs dans la localisation de la limite de la surface d'origine

La localisation de la limite de la surface d'origine nécessite une description précise et adaptée de la corrosion. Nous proposerons une méthode descriptive de la corrosion dans le chapitre suivant.

La première étape de localisation de la limite de la surface d'origine consiste à recenser les marqueurs éventuellement associés à chaque couche de corrosion. Il sont présentés selon leur nature et leur absence ou leur présence dans les couches de corrosion (voir Tableau 5.2).



Couches de corrosion	MSL marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine	MIL marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine	MCL marqueur correspond ant à la limite de la surface d'origine
Couche 1	Présents	Absents	Absents
Interface 1/2	Absents	Absents	Absents
Couche 2	Présents	Absents	Absents
Interface 2/3	Absents	Absents	Présents
Couche 3	Absents	Présents	Absents
Interface 3/M	Absents	Absents	Absents
Métal	Absents	Présents	Absents

Tableau 5.2 Recensement des marqueurs de la limite de la surface d'origine associés à chaque couche de corrosion. Premier exemple.

La seconde étape consiste à interpréter le tableau :

1. Nous observons dans la deuxième colonne que des MSL (marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine) sont présents dans les couches de corrosion 1 et 2 : nous pouvons en conclure que la limite de la surface d'origine est au-dessous de la couche 2 ;
2. Nous remarquons dans la troisième colonne que des MIL (marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine) sont présents dans la couche 3 et le métal ; nous pouvons en déduire que la limite de la surface d'origine est au-dessus de la couche 3.

D'après ces constatations, la limite de la surface d'origine est au-dessous de la couche 2 et au-dessus de la couche 3, donc elle doit se situer à l'interface 2/3, ce qui est confirmé par la présence d'un MCL (marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine) à l'interface 2/3.

Ce cas idéal ne soulève pas de difficultés particulières. Mais il faut rappeler qu'une description judicieuse de la corrosion est essentielle à l'application de cette méthode.

Si l'on considère à présent un autre cas dont les résultats de l'observation de la corrosion sont présentés dans le Tableau 5.3. Quelle est la localisation de la limite de la surface d'origine dans ce nouveau cas ?

Couches de corrosion	MSL marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine	MIL marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine	MCL marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine
Couche 1	Présents	Absents	Absents
Interface 1/2	Absents	Absents	Absents
Couche 2	Absents	Absents	Absents
Interface 2/3	Absents	Absents	Absents
Couche 3	Absents	Présents	Absents
Interface 3/M	Absents	Absents	Absents
Métal	Absents	Présents	Absents

Tableau 5.3 Recensement des marqueurs de la limite de la surface d'origine. Deuxième exemple.

1. Nous observons dans la deuxième colonne que des MSL (marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine) sont présents dans la couche de corrosion 1 : nous pouvons en conclure que la limite de la surface d'origine est au-dessous de la couche 1 ;
2. Nous remarquons dans la troisième colonne que des MIL (marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine) sont présents dans la couche 3 et le métal ; nous pouvons en déduire que la limite de la surface d'origine est au-dessus de la couche 3.

D'après ces constatations, la limite de la surface d'origine est au-dessous de la couche 1 et au-dessus de la couche 3. Elle doit donc se situer quelque part entre l'interface 1/2 (incluse), la couche 2 et l'interface 2/3 (incluse). Dans ce cas, il n'est pas possible de préciser davantage la localisation de la limite de la surface d'origine.

Dans les cas où aucun marqueur ne peut être repéré, la localisation de la limite de la surface d'origine ne peut être effectuée.

La localisation de la limite de la surface d'origine repose sur ces différents types de marqueurs.

Premièrement, il est indispensable de définir ces marqueurs, c'est-à-dire de déterminer quels sont les caractères des couches de corrosion donnant une indication sur la localisation de la limite de la surface d'origine.

Il nous faut donc reconsidérer la validité des indices de localisation de la limite de la surface d'origine indiqués dans la littérature (voir chapitre 4). Certains indices peuvent être considérés comme des marqueurs. Ce point sera abordé dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Mais d'autres problèmes doivent également être résolus.

La reconnaissance de certains marqueurs peut nécessiter un matériel particulier : il faut préciser lequel s'il existe et déterminer son mode d'emploi, et le cas échéant mettre au point éventuellement de nouvelles techniques de reconnaissance.

Certains caractères des couches de corrosion peuvent constituer des marqueurs dans certains cas et non dans d'autres : avec certains métaux et non avec les autres, dans certains environnements et non dans d'autres, associés avec certains mécanismes de corrosion et non avec d'autres, etc. Il est donc essentiel de préciser leur domaine de validité et leurs conditions d'emploi.

Ces marqueurs peuvent être plus ou moins précis dans la localisation de la limite de la surface d'origine ; il faut évaluer leur précision.

La localisation de la limite de la surface d'origine dépend de plusieurs points :

- La disponibilité d'un outil descriptif de la corrosion adapté aux objets métalliques archéologiques ;
- Une utilisation judicieuse de l'outil descriptif dans la recherche de la limite de la surface d'origine ;

- Une connaissance des conditions de validité et d'emploi des marqueurs de la limite de la surface d'origine en fonction des métaux, des types d'environnements et des types de corrosion ;
- Une évaluation de la précision et de la fiabilité des marqueurs de la limite de la surface d'origine.

5.3.c Position de la limite de la surface d'origine

Nous avons vu précédemment que la limite de la surface d'origine pouvait être déplacée de sa position d'origine durant la corrosion. Dans ce cas, la limite de la surface d'origine ne définit plus le profil de la surface d'origine et donc ne permet pas de re-connaître la forme d'origine.

Le problème de la position de la limite de la surface d'origine peut être abordé en deux étapes :

- Déterminer s'il s'est produit ou non un déplacement de la limite de la surface d'origine ;
- Dans l'affirmative, évaluer l'ampleur de ce déplacement et localiser la position d'origine de la limite de la surface d'origine.

Les marqueurs définis ci-dessus permettent une localisation de la limite de la surface d'origine mais ne précisent pas obligatoirement si la limite de la surface d'origine se trouve à une position identique à sa position d'origine ou non.

Nous devons donc créer un nouvel outil conceptuel qui permette de savoir si la limite de la surface d'origine est ou non à une position correspondant à sa position d'origine.

Cette détermination devrait être basée sur des caractères des couches de corrosion qui attestent ou infirment la possibilité d'un déplacement de la limite de la surface d'origine.

De tels caractères seront qualifiés de "indicateur de déplacement de la limite de la surface d'origine (IDL)" (*"limit of the original surface" displacement indicator, LDI*).

Nous ne développerons pas ce point dans le cadre de ce mémoire car il nécessite une autre recherche spécifique. D'autre part, le problème de la position d'origine de la limite de la surface d'origine ne peut être abordé qu'après avoir étudié celui de la localisation de cette limite.

Chapitre 6 Méthode descriptive de la corrosion des objets métalliques archéologiques

6. 1 Principes généraux de la méthode

Pourquoi décrire la corrosion ?

La localisation de la limite de la surface d'origine nécessite une reconnaissance des transformations apportées à l'objet métallique par la corrosion. Ceci implique d'abord la caractérisation de la corrosion.

Or la description de la corrosion des métaux archéologiques est souvent très sommaire ainsi que nous avons pu nous en rendre compte dans notre étude bibliographique (cf. Partie I). Les méthodes de description publiées sont généralement très succinctes et il n'est pas sûr que les descriptions effectuées aient été beaucoup plus approfondies.

La description de la corrosion est souvent employée pour classer les objets d'après leur état de conservation en vue du choix de leur traitement. Ainsi dans le cas des objets métalliques provenant de milieux marins, Hamilton propose la classification suivante, employée après élimination mécanique des concrétions (Hamilton, D.L. 1976, p 27) :

1. Objets métalliques comportant un noyau métallique substantiel et une surface supportant les traitements chimiques ou électrochimiques sans modification de la forme ou des dimensions ;
2. Objets profondément corrodés conservant leur forme générale. Peu ou pas de noyau métallique et une faible résistance mécanique.
3. Objets très corrodés et très fragiles.

La classification repose ici sur les examens suivants : rapport poids/dimensions, test de magnétisme, sondage des couches de corrosion avec une aiguille ou un poinçon pour estimation de la dureté, radiographie X.

D'autres publications s'appliquent à décrire la corrosion en vue de l'étude d'un objet particulier ou d'une technique d'intervention de conservation-restauration (la technique du sulfite alcalin pour l'intervention de stabilisation de la corrosion, la technique de l'abrasion par microsablage pour l'intervention de nettoyage, etc.). Dans ces cas la description de la corrosion est parfois plus approfondie. Mais l'absence de définition des termes employés rend la compréhension fine de ces descriptions un peu hasardeuse.

Les nombreux appels, lancés depuis les années 1960, réclamant une uniformisation de la terminologie descriptive n'ont pourtant pas été laissés sans réponse. Les publications toujours plus nombreuses depuis les années 1980 fournissent des exemples variés de termes. Nous nous sommes basés sur ces nombreux travaux pour proposer une méthode globale de description.

Il nous a semblé essentiel de préciser certaines notions pour développer une méthode de description de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques et aux conditions matérielles de l'exercice de la conservation-restauration.

Les objectifs de cette méthode de description sont les suivants :

- Permettre une description de tous les métaux (alliages cuivreux et ferreux, mais aussi métaux à base plomb, étain, argent ou or, voire aluminium) ;
- Permettre une description à l'échelle macroscopique (y compris à faible grossissement c'est-à-dire inférieur à 20 x) avec le matériel disponible dans un atelier de conservation-restauration ;
- Permettre une description à l'échelle microscopique à différents grossissements à l'aide de différents moyens d'observation (microscope optique ou microscopes électroniques) ;
- Permettre une cohérence entre les observations effectuées à l'échelle macroscopique et microscopique ;

- Rechercher la cohérence avec les systèmes descriptifs de la corrosion déjà élaborés pour les métaux peu corrodés (tout en évitant les termes mal définis pouvant entraîner une confusion) ;
- Proposer un vocabulaire pour les caractères propres aux métaux très corrodés ;
- Permettre une description plus ou moins complète en fonction des objectifs (constat d'état plus ou moins précis ou recherche sur un cas de corrosion) et des moyens en matériel et en temps afin que l'on puisse employer cette méthode dans un temps compatible avec l'exercice habituel de la conservation-restauration.

Définition de la corrosion

Nous reprendrons la définition que C.Relier et R.Bertholon avaient proposée en 1990. Cette définition avait été tirée de divers ouvrages sur la corrosion : "*La corrosion est l'ensemble des processus physico-chimiques qui s'établissent entre le métal et le milieu à partir de la surface du métal, et qui provoquent le retour du métal à un état minéral, proche de celui du minerai, thermodynamiquement plus stable. La corrosion est un phénomène spontané et irréversible*"(Berducou, M.C. 1990, p 171).

La **corrosion** est un phénomène dont les mécanismes ou processus dépendent du métal (voire de plusieurs métaux) et de l'environnement (y compris la présence d'autres matériaux associés à l'objet ou présents à proximité).

Dans certains cas, les mécanismes de corrosion mettent en jeu des zones distantes de plusieurs centimètres (voire plusieurs dizaines de centimètres). Il est donc important de décrire l'ensemble de ces zones pour espérer comprendre les phénomènes de corrosion. La description de la corrosion doit débiter par une description de l'aspect général de la corrosion sur l'objet. Toutes les parties de l'objet sont alors concernées.

La présence d'autres matériaux non métalliques peut aussi avoir une influence sur la corrosion ; diffusion plus difficile de l'oxygène sur la surface métallique entraînant une corrosion par aération différentielle (Pearson, C. 1987, p 72), modifications locales du pH.

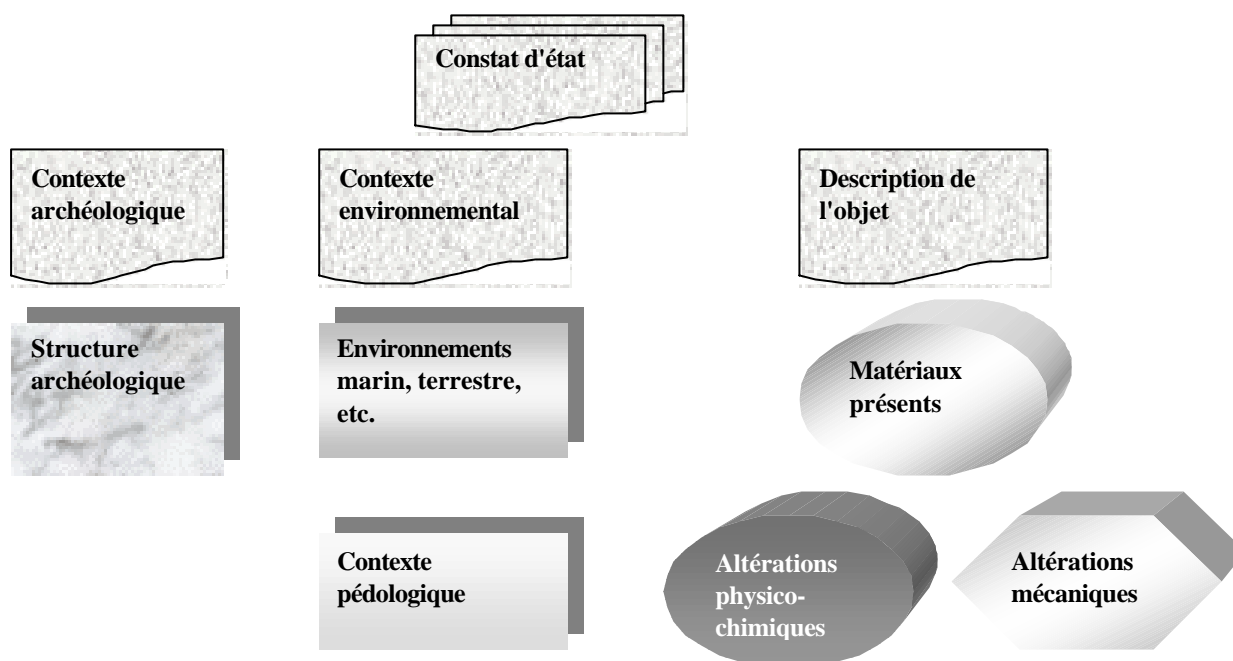


Figure 6.1 Organigramme des principales rubriques du constat d'état concernant la description du faciès de la corrosion.

La nature de l'environnement est également importante ; malheureusement, dans le cas d'objets corrodés découverts en fouille, il est rarement possible de connaître l'environnement de l'objet et plus encore les environnements successifs de l'objet. Ces informations sont rarement rassemblées lors de la fouille ; tout au plus, peut-on parfois connaître la nature du sol et quelques caractéristiques pédologiques. D'autre part, dans les conditions habituelles de l'exercice de la conservation-restauration, ces informations sont rarement communiquées au conservateur-restaurateur.

Le constat d'état d'un objet doit donc en toute logique comprendre la description de l'objet (parties métalliques et autres matériaux), du contexte environnemental incluant l'environnement proche (contexte pédologique) et éloigné, et l'histoire de cet environnement, c'est-à-dire le contexte archéologique (Figure 6.1). Le constat d'état comprend en outre bien d'autres informations relatives à l'objet, comme son statut juridique par exemple, que nous ne mentionnerons pas ici.

Dans la littérature spécialisée, le terme "**corrosion**" est employé tantôt pour désigner le mécanisme conduisant à la dissolution ou à la transformation du métal (corrosion sélective, corrosion galvanique, etc.), tantôt pour désigner le faciès de corrosion que ce soit le profil de la surface du métal ou de l'interface métal/produits de corrosion, (corrosion par piqûre), ou la morphologie des couches de corrosion (corrosion uniforme). Les huit types de corrosion repris par D.Landolt sont conformes à la classification habituelle en matière de corrosion industrielle (Figure 6.2).

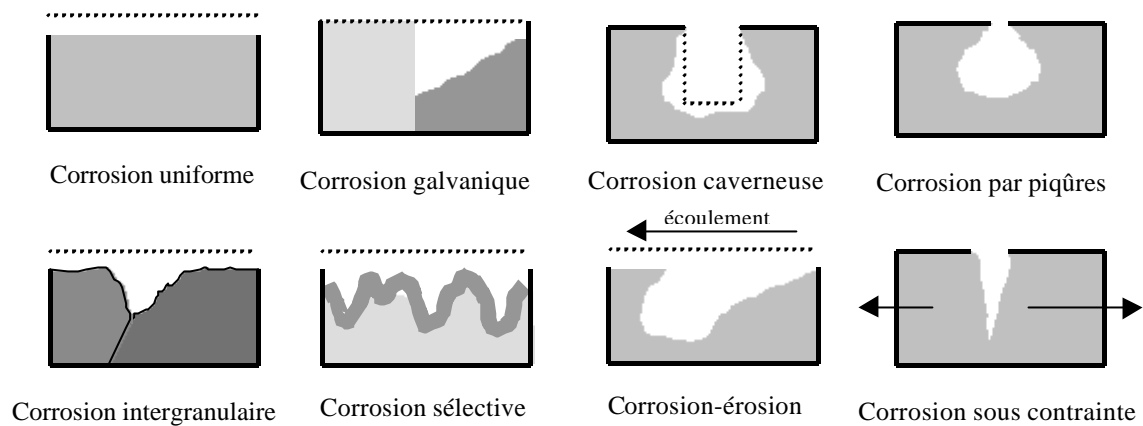


Figure 6.2 La classification en types de corrosion en matière de corrosion industrielle. Le trait pointillé représente la limite de la surface dite "initiale" (Landolt, D. 1993, p 10).

Cette dualité se retrouve dans les deux approches principales de la description de la corrosion. La première consiste à décrire le faciès de la corrosion et la seconde s'attache à décrire le mécanisme de corrosion.

Si la première ne fournit que peu d'indications directes sur le mécanisme de corrosion, la seconde peut conduire à des erreurs car un même mécanisme peut engendrer des faciès différents, de même qu'un faciès de corrosion peut résulter de mécanismes différents ou d'une combinaison de plusieurs mécanismes (Scott, D.A. 1994, p 18).

Nous distinguerons donc :

- Le faciès de corrosion (*corrosion facies*) : Ensemble des caractères de la manifestation physico-chimique de la corrosion, qui témoignent du milieu et des conditions dans lesquels un métal s'est transformé ;
- Le mécanisme de corrosion (*corrosion mechanism*) : Enchaînement ordonné de faits ou de phénomènes expliquant la transformation physico-chimique du métal sous l'action de facteurs extérieurs aboutissant au faciès de corrosion.

La classification de la corrosion établie sur les problèmes de corrosion atmosphérique ou industrielle s'avère inadaptée à l'étude des objets métalliques archéologiques. Cette classification est principalement basée sur la morphologie de l'interface métal/couches de corrosion. Cette interface n'est pas visible sur les métaux archéologiques. Pour l'observer, il faudrait éliminer toutes les couches de corrosion, ce qui signifie la ruine de l'objet et la perte définitive de la plus grande partie des informations archéologiques.

Vu l'extrême complexité des faciès de corrosion sur les objets métalliques aussi anciens que ceux dont il est question ici, nous nous attacherons à développer une méthode purement descriptive du faciès de corrosion sans chercher à interpréter trop vite les caractères observables en terme de mécanisme de corrosion. Dans un second temps, il sera possible de développer la compréhension des mécanismes de corrosion en intégrant toutes les observations faites préalablement.

Les différentes étapes de la méthode descriptive

Nous proposons de considérer 3 étapes dans la méthode descriptive du faciès de corrosion qui correspondent à 3 niveaux de l'organisation des éléments constituant la matière corrodée :

1. Le premier niveau concerne les unités descriptives qui sont à la base de la méthode que nous nommerons les "strates" (*strata*). La matière corrodée est perçue comme un ensemble de strates de forme et de nature variée. Chaque strate sera décrite selon différents caractères à l'aide de descripteurs ;
2. Le second niveau intéresse l'organisation des strates entre elles ; c'est la structure de la corrosion (*corrosion structure*). Nous chercherons à répertorier quelques structures courantes sur les objets archéologiques métalliques. La structure concerne autant l'organisation des strates

perpendiculairement à la surface (structure verticale) que leur organisation parallèlement à la surface (structure horizontale). Ainsi l'aspect de la surface corrodée est principalement conditionné par la structure horizontale des strates externes ;

3. Le troisième niveau est constitué par le type de corrosion (*corrosion type*). Un type de corrosion est une structure particulière de la corrosion d'un métal donné : il est défini à la fois par la structure et la nature des strates. Un type de corrosion rassemble ainsi différents cas de corrosion partageant les mêmes caractères.

La Figure 6.3 présente comment la méthode descriptive conçoit l'organisation de la matière corrodée.

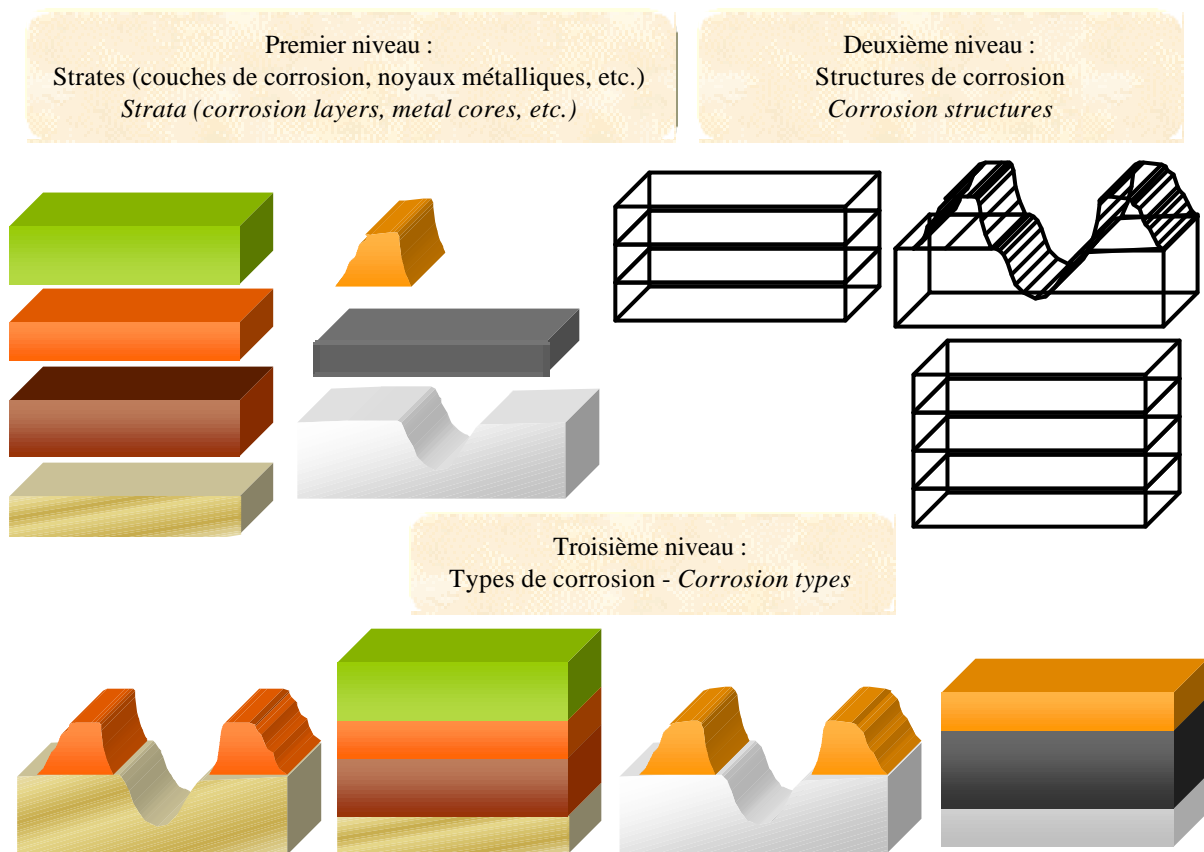


Figure 6.3 Les 3 niveaux de la méthode descriptive du faciès de corrosion : strate (couche de corrosion, noyau métallique, etc.), structure de la corrosion, type de corrosion.

Lors de l'emploi de cette méthode descriptive, il est toujours indispensable de préciser l'échelle de l'observation : à une échelle macroscopique (préciser les dimensions de l'étendue observée) ou à l'échelle microscopique (préciser le grossissement et les dimensions de l'étendue observée). En effet, un aspect lisse à l'échelle macroscopique peut s'avérer rugueux à une échelle microscopique, de même une interface à l'échelle macroscopique peut devenir une couche supplémentaire avec deux interfaces à une échelle microscopique.

Par convention, il est possible d'établir une échelle macroscopique qui soit définie par les dimensions de l'objet que celui-ci soit de la taille d'une sculpture d'échelle humaine, ou de la taille d'une tête d'épingle. On pourrait la désigner simplement par "échelle de l'objet".

Toute description implique de transcrire les observations effectuées sous la forme d'informations écrites. On distingue deux étapes :

- Observer le faciès de la corrosion, les différents caractères des strates, la structure de la corrosion ;
- Consigner les informations d'une façon méthodique en remplissant une fiche de description.

La première étape nécessite de sélectionner les éléments à observer. L'exhaustivité de la description des manifestations de la corrosion sur un objet archéologique est illusoire. On doit rechercher une description qui soit la plus complète possible en fonction d'objectifs particuliers (par exemple traitement de conservation-restauration, étude approfondie de la corrosion ou simple détermination de la présence éventuelle d'une corrosion active, détermination de la localisation de la surface d'origine, etc.).

La seconde étape nécessite un vocabulaire adapté et précis. L'ensemble des points d'observation et des descripteurs employés constitue un référentiel global de description du faciès de corrosion. Un référentiel est constitué soit d'une liste de termes définis à l'avance correspondant à des situations ou des caractéristiques données (par exemple : structures), soit d'une liste de classes préétablies pour certains caractères de la corrosion (par exemple : classes de dureté, de cohésion, etc.). Chaque point d'observation fait appel à un référentiel particulier (ou sous-référentiel).

On évitera autant que possible les transcriptions codées au profit de transcriptions en clair afin de faciliter la lecture. A l'avenir, il sera probablement utile d'établir des codes afin de faciliter la saisie informatique des informations. Mais cela nécessite au préalable une familiarisation de la méthode par toute personne intéressée par la corrosion. Cela nous semble prématuré pour l'instant.

La méthode employée ici est largement inspirée des méthodes de description des sols (Baize, D. et Jabiol, B. 1995, p 41). A chaque caractère d'une strate (unité descriptive) seront affectés certains descripteurs primaires puis éventuellement secondaires.

On distinguera différents types de caractère :

- Caractères discontinus : les descripteurs possibles peuvent être limités ou illimités (nature du métal, etc.) ;
- Caractère à deux modalités : par exemple présence/absence ;
- Caractère à plusieurs modalités : dans ce cas, on cherchera à ne pas dépasser 6 modalités ;
- Caractères continus quantitatifs. Lorsqu'ils sont mesurés, il suffit d'indiquer la valeur de la mesure. Dans de nombreux cas, il est illusoire de mesurer précisément certains caractères et il est alors préférable de définir des classes dont le nombre et l'intervalle sont limités par la précision de la mesure. Pour un caractère, on se limitera à 6 classes au maximum afin de permettre une description peut-être moins précise mais plus fiable ;
- Caractères continus qualitatifs. On utilisera des classes pour chaque caractère ;
- Caractères synthétiques. Ils sont issus de la description analytique et constituent une étape de synthèse dans la description.

Cette méthode n'est pas "fermée", c'est-à-dire qu'elle ne constitue pas un cadre exhaustif de la description d'un objet métallique corrodé.

Bien au contraire, cette méthode se veut un cadre ouvert dans lequel il devrait être possible de préciser, de retrancher ou de rajouter des caractères.

Par exemple, les strates sont décrites par un ensemble de caractères, et pour chaque caractère est proposée une liste de descripteurs. Il est facile d'ajouter un nouveau caractère ou de retirer un caractère qui apparaît inutile ou trop délicat à décrire. De même, des descripteurs peuvent être modifiés, ajoutés ou retirés.

Les structures de corrosion présentées ne constituent pas non plus une liste exhaustive des structures possibles.

Les types de corrosion représentent la synthèse des observations des différents faciès observés. Comme l'a montré L.Robbiola en définissant les types I et II de la corrosion des bronzes archéologiques, un type de corrosion est défini par :

- Une famille d'alliages ;
- Une structure particulière de la corrosion ;
- Des compositions des couches de corrosion.

Un type peut comprendre des sous-types qui diffèrent légèrement du schéma principal.

Un type peut être défini provisoirement sans que le mécanisme de corrosion ne soit établi. Il est alors nommé ; cela fournit un moyen commode d'évoquer précisément un faciès particulier de corrosion, de la même manière qu'en médecine, telle ou telle affection se voit attribuer un nom pour faciliter les échanges en évitant des descriptions fastidieuses ou incomplètes dans le cadre d'une discussion.

La connaissance des mécanismes de corrosion permet de compléter la définition d'un type en lui donnant une logique interne. Ainsi les mécanismes de base, d'évolution et de vieillissement des corrosions de type I et II des bronzes fournissent les clés de la compréhension des caractères communs et des déviations éventuelles.

Très peu de types ont été décrits avec précision et encore moins ont été nommés. Le nombre des types de corrosion devrait augmenter rapidement. Un travail de recensement et de classement des cas de corrosion conduirait à la définition de quelques types courants.

6. 2 Description générale du faciès de corrosion

Les premiers caractères du faciès de corrosion doivent permettre d'acquérir une vision rapide et globale de l'objet. La distinction éventuelle de zones présentant différents faciès de corrosion est une étape préalable indispensable à la reconnaissance et à la sélection des strates ou autres manifestations de la corrosion.

Extension et pénétration de la corrosion.

Définition

La description du faciès de corrosion débute par une évaluation du degré de transformation de la surface de l'objet par la corrosion (Tableau 6.1).

Le degré de transformation de la surface par la corrosion sera évalué selon deux directions :

- Parallèlement à la surface de l'objet : ce sera l'extension de la corrosion (*corrosion extent*) ;
- Perpendiculairement à la surface de l'objet : ce sera la pénétration de la corrosion (*corrosion penetration*).

Cette évaluation donne un premier aperçu de l'importance de l'impact de la corrosion sur l'objet. Tant l'extension que la pénétration seront évaluées, voire calculées, d'après la superficie de la surface présente et l'épaisseur du matériau présent de l'objet (donc sans aucune référence à la surface d'origine généralement pas localisée à ce stade de la description).

Moyens d'examen

Observation macroscopique et éventuellement microscopique. Instruments de mesure d'épaisseur ou de longueur. Radiographie X.

Exemples.

Dans le cas d'une fibule en fer constituée essentiellement de produits de corrosion mais dont il subsiste des restes de noyau métallique dans le ressort et le pied : l'extension de la corrosion est totale, la pénétration est totale sauf sur le ressort et le pied où elle est moyenne ou importante.

Dans le cas d'une statuette en bronze recouverte d'une fine couche de produits de corrosion sur toute la superficie de la surface présente : l'extension de la corrosion est totale, la pénétration est limitée.

Dans le cas d'une tôle de chaudron dont la surface présente apparaît par endroits métallique et dont on observe des lacunes dues à une corrosion perforante en d'autres endroits : l'extension peut être moyenne ou importante, la pénétration est nulle sur les zones métalliques, limitée à importante sur certaines zones et totale sur d'autres zones, dont les lacunes.

Dans le cas d'un récipient en alliage d'or, l'extension et la pénétration de la corrosion peuvent être toutes deux nulles.

Caractères	Descripteurs primaires	Définitions	Descripteurs secondaires
Extension de la corrosion (<i>corrosion extent</i>) (caractère à 5 modalités)		Degré de transformation de la surface présente de l'objet par la corrosion, parallèlement à la surface.	
Pénétration de la corrosion (<i>corrosion penetration</i>) (caractère à 5 modalités)		Degré de transformation du matériau présent de l'objet par la corrosion, perpendiculairement à la surface	
	Nulle (<i>no</i>)	Aucune transformation de la surface (ou du matériau) par la corrosion	0 %
	Limitée (<i>limited</i>)	Surface (ou matériau) transformée sur moins d'un tiers de la superficie	Jusqu'à 33 %
	Moyenne (<i>medium range</i>)	Surface (ou matériau) transformée sur une superficie comprise entre 1/3 et 2/3 de la superficie totale de l'objet	De 33 à 66 %
	Importante (<i>large</i>)	Surface (ou matériau) transformée partiellement sur plus de 2/3 de la superficie totale de l'objet	De 66 à moins de 100 %
	Totale (<i>complete</i>)	L'ensemble de la surface (ou du matériau) de l'objet est transformé par la corrosion	100 %
Situation des zones transformées par la corrosion (caractère discontinu)	Selon terminologie de description des parties de l'objet.	Localisation des zones où la surface a été transformée par la corrosion	Les zones seront éventuellement indicées (zone Z1, Z2, etc.)

Tableau 6.1 Extension et pénétration de la corrosion : descripteurs et définitions.

Remarques.

Si l'évaluation de l'extension de la corrosion peut s'effectuer à partir d'une observation visuelle directe, l'évaluation de la pénétration de la corrosion est souvent plus difficile. Un sondage des couches de corrosion ou l'observation des cassures ou fractures éventuelles nous renseigne ponctuellement sur la pénétration de la corrosion. La radiographie X est généralement indispensable à l'évaluation de la pénétration. Elle permet une évaluation plus précise par la mesure des épaisseurs totales de la corrosion et de l'épaisseur du noyau métallique ; ceci implique que l'interface entre le noyau métallique et les couches de corrosion puisse être repérée sur la radiographie X.

L'évaluation de la pénétration de la corrosion par mesure directe ou par radiographie X à l'échelle macroscopique ne prend pas en compte la présence éventuelle d'une structure de corrosion intergranulaire ou interdendritique. Une observation microscopique en coupe transversale est indispensable pour déceler ces structures ; dans ce cas, on mesurera l'épaisseur des couches de corrosion (cf. infra.).

Si l'extension de la corrosion n'est pas totale, différentes zones devront nécessairement être définies. Le processus de localisation de la surface d'origine sera donc différent suivant les zones. D'autre part, la situation des parties corrodées de l'objet doit être précisée (extrémité d'une barre ou partie médiane, face d'une tôle, etc.). Cette situation sera importante pour comprendre le mécanisme de la corrosion.

En ce qui concerne les objets métalliques archéologiques, il est rare que l'extension ne soit pas totale ; ces cas peuvent se rencontrer sur les alliages d'or ou d'argent et sur de très rares cas d'alliages cuivreux, de plomb ou d'étain. Généralement, l'extension de la corrosion est totale. Mais la morphologie

des strates peut différer d'une zone à l'autre de la surface présente de l'objet ; on parlera alors de faciès hétérogène.

Une surface présente métallique n'implique pas qu'il n'y ait pas eu corrosion. En effet, plusieurs cas sont possibles :

- Il n'y a réellement pas eu de corrosion ou une corrosion très limitée non perceptible visuellement et de manière tactile ;
- Il y a eu dissolution du métal sans formation de produits de corrosion ou de dépôts. La surface peut apparaître terne et des microstructures métallurgiques peuvent apparaître (mais ce n'est pas obligatoire) ;
- Il y a eu élimination des produits de corrosion lors d'un traitement de conservation antérieur (par décapage).

L'on doit également différencier les surfaces métalliques (où le métal est apparent) et les surfaces ayant un aspect de surface métallique, notamment sur les bronzes recouverts d'une couche grise connue sous le nom de pseudo-étamage et en présence de produits de corrosion de sulfures (fer, cuivre essentiellement) qui présentent un éclat métallique.

Nous avons délibérément écarté les termes de corrosion généralisée et localisée. Ceux-ci pourraient engendrer des confusions entre faciès de corrosion et mécanisme de corrosion.

En effet, les mécanismes de corrosion des objets archéologiques s'apparentent presque toujours à la corrosion localisée (hormis la corrosion de base des objets soumis à un incendie ou un bûcher funéraire). Selon les dimensions des zones anodique et cathodique et leur proximité, on constatera macroscopiquement des faciès de corrosion différents :

- Les zones cathodiques et anodiques sont très proches et très nombreuses sur la surface et ne peuvent être vues qu'avec un grossissement. Il s'agit d'une multitude de piles de corrosion localisée juxtaposées sur la surface. L'ensemble de la surface apparaît corrodé de manière plus ou moins uniforme ou régulière. Ceci correspond à la "*local action corrosion*" initiée par de multiples "*local corrosion cell*" (NACE 1988). Ces piles locales de corrosion peuvent être dues à des hétérogénéités dans la composition du métal ou du milieu à la surface de l'objet ou dans les propriétés physiques et morphologiques de la surface.
- La (ou les) zone(s) anodique(s) et la (ou les) zones(s) cathodique(s) sont situées en des endroits distincts, parfois distants. Leur formation est due à un mécanisme de corrosion localisée comme la corrosion par piqûre, la corrosion caverneuse, etc.

Dans les cas d'extension non totale, les mécanismes de corrosion peuvent impliquer toute la surface métallique d'un objet. Mais seules certaines zones de la surface métallique peuvent être transformées sous l'action de la corrosion alors que d'autres (cathodiques) peuvent rester inchangées.

Homogénéité ou hétérogénéité du faciès de corrosion.

Définition

L'homogénéité ou l'hétérogénéité du faciès de corrosion est une évaluation globale. Lorsque le faciès de corrosion présente une unité en tous points de l'objet, du point de vue des couleurs, des reliefs de surface, de la disposition de dépôts éventuels, on parlera d'un faciès homogène. Dans le cas contraire, le faciès sera qualifié d'hétérogène (Tableau 6.2).

Dans le cas d'un faciès hétérogène, on décrira les différentes zones considérées en les indiquant Z1, Z2, etc.

Sans précision, l'homogénéité est considérée par rapport à l'ensemble de l'objet. Mais l'homogénéité peut aussi être relative à une étendue de la surface ou à une partie de l'objet qui est alors précisée.

Le faciès de corrosion est parfois révélateur de structures différentes de la corrosion. La reconnaissance de différents aspects oriente la description.

Caractères	Descripteurs primaires	Définitions
Faciès de corrosion (<i>corrosion facies</i>) (caractère à 2 modalités)	Homogène (<i>homogeneous</i>)	Le faciès de corrosion est similaire sur toute la surface présente de l'objet (ou sur une zone particulière qui est alors précisée)
	Hétérogène (<i>heterogeneous</i>)	Le faciès de corrosion présente des différences sur la surface présente de l'objet (ou au sein d'une zone particulière qui est alors précisée)

Tableau 6.2 Homogénéité et hétérogénéité du faciès de corrosion : descripteurs et définitions.

Moyens d'examen

Observation macroscopique.

Épaisseur totale des couches de corrosion et des dépôts

Définition

Caractères	Descripteurs primaires	Définitions
Épaisseur totale des couches de corrosion et des dépôts (<i>corrosion layers and deposits total thickness</i>) (caractère continu quantitatif)	Mesure (μm ou mm) Valeur moyenne Valeur minimale Valeur maximale	L'épaisseur cumulée des dépôts, et des couches de corrosion mesurée depuis la limite de la surface présente jusqu'à l'interface du noyau métallique.

Tableau 6.3 Épaisseur totale des couches de corrosion.

Moyens d'examen

Instruments de mesure d'épaisseur. Radiographie X.

Remarques

Cette épaisseur est fréquemment très variable. On pourra alors donner une valeur moyenne et au besoin une valeur minimale et une valeur maximale (Tableau 6.3).

En plus des strates de produits de corrosion (CP) et des dépôts (D), cette mesure pourra comprendre les sédiments (S) lorsqu'ils sont adhérents (cf. infra.). Les couches de métal corrodé (CM) ne sont pas prises en compte sauf mention particulière ; en conséquence, cette mesure de l'épaisseur ne prend pas en compte la présence éventuelle de structures de corrosion intergranulaire ou interdendritique.

Dans le cas d'un objet dont la pénétration de la corrosion est totale et dont le faciès de corrosion est homogène, on pourra mesurer l'épaisseur de l'objet et le diviser par deux pour indiquer l'épaisseur des couches d'altération. Si le faciès est hétérogène, il faut considérer indépendamment chaque zone.

L'épaisseur est souvent considérée lors d'expertise industrielle pour caractériser une corrosion uniforme qui se produit avec la même intensité sur toute la surface exposée : elle est évaluée par une mesure de la diminution de l'épaisseur du métal par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface et de temps). Pour des raisons pratiques, ce type de mesure n'est pas réalisable sur les objets archéologiques.

Densité de l'objet

Le but d'une mesure de densité est d'évaluer la pénétration de la corrosion. Or la densité de l'objet résulte de la densité du métal et des différentes couches de corrosion, des dépôts, voire des sédiments. En raison des grandes différences entre les objets tant dans l'épaisseur des couches de corrosion que

dans leur densité propre, il n'est pas facile de tirer une indication claire d'une valeur moyenne de la densité.

La principale méthode utilisée est celle de la balance hydrostatique : le minéral est suspendu au plateau d'une balance; on fait l'équilibre, puis on immerge le corps dans un liquide de masse volumique connue; pour rétablir l'équilibre, il faut ajouter un poids représentant le poids d'un volume de liquide égal au volume du minéral. Il est ainsi possible d'opérer avec des erreurs de 1 à 2 %.

La technique de mesure n'est donc pas aisée car elle implique l'immersion dans un liquide (l'éthanol le plus souvent), ce qui nécessite une manipulation délicate qui n'est jamais sans influence sur l'objet (Watkinson, D. 1983; Wagner, D. et al. 1997, p 3 et Annexe C). En outre la porosité très variable des couches de corrosion (présence de vides) ou des dépôts peut faire varier la mesure en fonction du volume de liquide pénétrant. La mesure dépend aussi de la mouillabilité de la surface et de la tension superficielle du liquide employé.

Les densités des objets en fer comportant un noyau métallique, étudiés par Watkinson, variaient de 3 à près de 8, alors que celles des objets complètement minéralisés étaient comprises entre 2 et 3,5. Pour ces derniers, Watkinson précise que l'incertitude est importante en raison de la difficulté de mesurer le volume des objets complètement minéralisés (Watkinson, D. 1983, p 87).

L'intérêt de la mesure de la densité n'est donc pas établi. Seules des valeurs extrêmes comme une densité proche de celle du métal (7,8 pour le fer) pour un objet peu corrodé ou un objet dont les produits de corrosion ne subsistent pas, ou une densité inférieure à 4 pour un objet en fer complètement minéralisé peuvent indiquer sans ambiguïté la pénétration de la corrosion. Mais dans ces cas, le constat d'état est aisé à établir par ailleurs. Les situations intermédiaires sont plus délicates à déterminer et la densité n'apporte pas d'indications intéressantes dans ces cas. Ce caractère ne nous semble pas devoir être retenu.

Impact de la corrosion sur l'objet

Dans le domaine de la corrosion atmosphérique et industrielle, L.L.Shreir rappelle que la rouille du fer est associée à une dégradation alors que la patine verte composée de brochantite des toits en cuivre est considérée comme une protection bénéfique (Shreir, L.L. 1976, p 1:4). Cette subjectivité est également de mise lorsque l'on compare l'attaque rapide du titane actif dans l'acide sulfurique et la lente dissolution du titane passif dans cet acide. Il propose donc de considérer la corrosion, plutôt comme une transformation que comme une dégradation et ce quelle que soit sa vitesse, son rôle protecteur ou non et son aspect.

Dans le domaine de la corrosion des objets archéologiques ou patrimoniaux au sens large, cette notion est aussi très subjective. L'impact de la corrosion peut être multiple et l'importance donnée à telle ou telle modification change beaucoup selon le point de vue choisi.

Ainsi, un faciès de corrosion-flash (*flash-corrosion*) - simple film de corrosion recouvrant le métal - peut être considéré comme le résultat d'une dégradation très importante si l'on s'intéresse à la couleur du métal ou à ses propriétés de réflexion de la lumière ou d'une dégradation mineure si l'on considère la déformation du métal et le changement de volume et de forme de l'objet.

De même, pour un objet présentant de fins décors gravés, une fine couche de corrosion pourra être considérée comme masquante alors qu'une couche de corrosion de même épaisseur ne sera pas jugée telle sur un objet ne comportant pas de décors.

Ainsi, les indications de corrosion enveloppante, déformante ou masquante ne renseignent pas directement sur la nature de la corrosion. Nous ne retiendrons pas ce caractère dans l'observation du matériau corrodé car il s'agit d'une évaluation par rapport à une valeur attribuée à l'objet. Ces indications sont très utiles en revanche pour l'évaluation des conséquences de la corrosion sur l'objet et doivent être prises en compte dans le diagnostic.

6. 3 Description des strates

6.3.a Notion de strate

Définition

Le matériau corrodé constitutif des objets archéologiques présente une grande complexité. Nous en avons vu plusieurs exemples dans la première partie de ce mémoire. Nous avons constaté également l'inadaptation des méthodes de description développées pour l'étude de la corrosion des métaux en milieu atmosphérique ou industriel.

Nous proposons alors de considérer la matière corrodée comme un ensemble de "strates" (*strata*) disposées selon une "structure" particulière. Cette notion de strate est inspirée de celle d'horizon d'un sol développée en pédologie depuis plus d'un siècle pour la description des sols (Baize, D. et Jabiol, B. 1995; Duchaufour, P. 1997). Nous proposons la définition suivante d'une "strate" applicable à un matériau corrodé.

Une strate est le résultat du découpage raisonné de l'ensemble du matériau corrodé en volumes considérés comme suffisamment homogènes (d'après la définition d'un horizon pédologique donné dans Baize, D. et Jabiol, B. 1995).

Une strate constitue donc un volume paraissant homogène à l'échelle où il est observé (macroscopique ou microscopique). La notion d'homogénéité est donc relative ; elle admet une hétérogénéité dans le détail (comme une strate constituée d'un mélange de différents cristaux par exemple). Les strates correspondent aux unités descriptives élémentaires du matériau corrodé.

Les strates peuvent être considérées comme des continuums en 3 dimensions à une échelle réduite (lors de l'observation microscopique d'une partie d'un objet) ou comme des "structures finies" si on considère l'ensemble du matériau corrodé.

La notion de "strate" peut aussi être comparée à celle de "phase" en métallurgie avec tout de même quelques différences. Ainsi à l'instar d'une phase, une strate peut être constituée de plusieurs volumes distincts (chaque volume constitue un élément stratigraphique) mais présentant les mêmes caractères : la strate est alors qualifiée de discontinue. En revanche, une identité de caractères ne suffit pas à considérer différents éléments stratigraphiques comme faisant partie de la même strate ; il faut de plus que l'environnement soit comparable ou que les conditions de formation soient similaires.

Nous proposons huit types de strates correspondant à des matériaux divers ou à des espaces présents au sein du matériau corrodé d'un objet métallique archéologique :

- Produits de corrosion (*corrosion products*) ;
- Sédiments (*soil deposit*) ;
- Dépôts (*deposit*) ;
- Métal non corrodé (*non corroded metal*) ;
- Métal corrodé (*corroded metal*) ;
- Vide (*void*) ;
- Matériau non métallique (*non-metallic material*) ;
- Pseudomorphe de matériau organique (*pseudomorphic organic material*).

A chaque type de strate est associé un code permettant son identification dans une description ou sur des graphiques. Nous avons choisi un code issu de la dénomination en langue anglaise afin de permettre une homogénéisation des descriptions au niveau international.

Strate majeure et strate mineure

L'on peut définir également le concept de "**strate mineure**" (*minor strata*). Une strate mineure est un volume (ou un ensemble de volumes), inclus dans une strate plus grande (alors qualifiée de "strate majeure", *major strata*), présentant à la fois une homogénéité propre et partageant un certain nombre de caractères avec la strate majeure. Cette notion de strate incluse est employée lorsque l'on souhaite

mettre en évidence des variations significatives de caractères au sein d'une strate tout en conservant son identité.

Propriétés	Observation macroscopique de la surface	Observation macroscopiques des cassures	Observation microscopique en coupe	Observation de la radiographie X	Sondage mécanique au scalpel	Sondage mécanique par meulage	Sondage mécanique par microsablage	Sondage mécanique par stylo à ultra-sons
Extension de la corrosion	oui	non	non	non	non	non	non	non
Pénétration de la corrosion	diff.	oui	oui	oui	poss.	poss.	poss.	diff.
Epaisseur totale des couches	diff.	oui	oui	poss.	poss.	poss.	poss.	non
Reconnaissance des éléments stratigraphiques	oui	oui	oui	diff. (1)	oui	oui	oui	oui
Morphologie des éléments stratigraphiques	oui	oui	oui	diff. (1)	poss.	poss.	poss.	diff.
Continuité des strates	oui	oui	oui	diff. (1)	oui	oui	oui	poss.
Dimensions des strates	oui	oui	oui	diff. (1)	non	non	non	non
Microstructure des strates faciès des agrégats cristallins	oui	oui	oui	non	poss.	non	non	poss.
Microstructures particulières des strates	oui	oui	oui	non	poss.	poss.	poss.	poss.
Brillance/matité	oui	non	non	non	non	non	non	non
Eclat	oui	non	non	non	non	non	non	non
Couleur	oui	oui	oui	non	oui (2)	oui (2)	diff.	oui (2)
Fluorescence UV	lum UV	lum UV	lum UV	non	lum UV	lum UV	lum UV	lum UV
Opacité aux rayons X	non	non	non	oui	non	non	non	non
Composition (éléments grossiers)	oui	oui	oui	non	diff.	oui	poss.	diff.
Magnétisme	aimant	aimant	non	non	non	non	non	non
Porosité	diff.	diff.	oui	non	diff.	poss.	diff.	diff.
Dureté	non	non	non	non	oui	diff.	oui	poss.
Cohésion	non	non	non	non	oui	poss	poss	oui
Faciès de clivage, de cassure	oui	oui	oui	non	oui	non	non	oui
Fissuration	oui	oui	oui	oui	poss.	poss.	non	diff.
Rugosité	oui	non	non	non	non	non	non	non
Adhérence	non	non	non	non	oui	diff.	diff.	oui
Profil des interfaces	diff.	oui	oui	non (1)	oui	poss.	poss.	poss.
Transition entre strates	oui	oui	oui	non	diff.	poss.	poss.	diff.

Tableau 6.4 Reconnaissance et évaluation des caractères des strates (dont les strates type produits de corrosion) à l'aide des différentes techniques d'observation ou de sondage

mécanique selon 4 niveaux : oui (méthode favorable), poss. (évaluation possible), diff. (évaluation difficile ou déconseillée), non (impossible, méthode non adaptée). (1) seulement le noyau métallique (CM + M, cf. infra.), (2) évaluation de la couleur de poudre.

Les strates mineures peuvent servir à désigner la modification d'une strate au contact d'une autre. On pourra ainsi parler de strate mineure de transition (*transition minor strata*). Si l'on considère que cette strate de transition ne peut être rattachée à l'une ou l'autre des strates adjacentes, on la qualifiera de strate de transition et elle sera considérée comme une strate majeure.

Nous ne proposons pas le terme de "strate secondaire" car il nous semble important de réserver ce terme à une désignation éventuelle des strates selon les mécanismes de corrosion proposés par L.Robbiola : mécanisme de base, de régulation et de vieillissement. N.North et d'autres auteurs ont aussi proposé les termes de "couche de corrosion primaire" (*primary corrosion layer* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 83)) pour désigner la première couche de corrosion formée et de "couche de corrosion secondaire" (*secondary marine growth* (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 89)).

Nous aborderons la structure de la corrosion après avoir défini les strates et leurs caractères mais nous devons préciser maintenant deux notions pour la compréhension de l'exposé : structure et microstructure.

La structure de la corrosion est l'organisation des strates au sein du matériau corrodé. La microstructure est une organisation interne à une strate (microstructure intergranulaire d'une strate de type métal corrodé, microstructure dendritique pseudomorphe d'une strate de type produits de corrosion, etc.).

Reconnaissance et désignation des strates

L'examen des sections aux cassures de l'objet (lorsqu'il y en a), aux bords des lacunes ou des usures permet d'observer localement la stratigraphie des strates. Si cette observation directe n'est pas possible, on peut avoir recours à un sondage (par dégagement mécanique progressif des produits de corrosion) en vue d'observer successivement les différentes strates. L'endroit choisi doit être représentatif du faciès de corrosion et le sondage, le plus discret possible. Plusieurs sondages sont nécessaires si l'on est en présence d'un faciès hétérogène ou s'il s'avère que la stratigraphie est variable même si le faciès de corrosion est homogène. Cette opération n'est possible que si l'objet présente une cohésion et une résistance mécanique suffisante.

Le sondage mécanique permet l'observation des caractères nécessaires à la description. Mais certains caractères, comme l'adhérence des strates par exemple, ne peuvent être évalués que durant la réalisation du sondage et non lors de l'observation ultérieure. Il faut donc noter les informations relatives à ces caractères durant le sondage. De plus, les techniques de sondage influent sur la reconnaissance des caractères et les techniques doivent être choisies en conséquence (Tableau 6.4).

La désignation des strates débute lors de la première observation du matériau corrodé et ne s'achève vraiment qu'à la fin de son étude. Le système de désignation des strates doit donc permettre à la fois de commencer une première description, le plus souvent visuelle, et de compléter cette description par les résultats d'analyse complémentaire ou par des observations ultérieures.

Nous donnons ici une première définition des huit types de strates retenus et de leur codification principale (Tableau 6.5). Ces définitions font l'objet de commentaires après cette première présentation générale (cf. infra.). Nous verrons ensuite plus en détail le système de codification provisoire et définitif, ainsi que la codification secondaire.

L'étape majeure de la description consiste donc à décomposer de manière pertinente le matériau corrodé en différentes strates. Ceci nécessite d'identifier les strates à partir de leurs caractères.

Pour un premier exemple, nous reprendrons la coupe stratigraphique d'un miroir en bronze chinois présenté par W.T.Chase pour illustrer le principe des strates (Figure 6.4 gauche). D'après une première observation nous nous baserons seulement sur les caractères de couleur et de profil d'interface, nous pouvons décomposer le matériau corrodé en plusieurs éléments stratigraphiques représentés par des plages de différentes couleurs (Figure 6.4 droite).

Ces éléments stratigraphiques sont ensuite regroupés en strates selon leurs caractères communs. Les strates sont alors individualisées selon un code indiquant leur type (supposé à ce stade de la description) et un numéro d'après leur position par rapport à la limite de la surface présente (cela correspond généralement à leur ordre d'apparition lors d'un sondage, les premiers éléments stratigraphiques observés étant ceux visibles à la surface).

Types de strate Strata types	Définition	Code principal
Produits de corrosion <i>Corrosion products</i>	Strate formée principalement de produits de corrosion	CP
Sédiment <i>Soil</i>	Strate formée principalement de sédiments adhérents (même faiblement) autres que des produits de corrosion, généralement un mélange de terre, débris minéraux ou organiques	S
Dépôt <i>Deposit</i>	Strate formée par précipitation chimique ou formation biologique au contact du métal ou du matériau corrodé	D
Métal <i>Metal</i>	Strate constituée de métal non corrodé quel que soit le métal de base et quelle que soit sa position stratigraphique.	M
Métal corrodé <i>Corroded metal</i>	Strate formée de métal présentant une corrosion interne.	CM
Vide <i>Void</i>	Strate représentant un espace vide, une cavité ouverte ou fermée, au sein des autres strates.	V
Matériau non métallique <i>Non-metallic material</i>	Strate constituée d'un matériau non métallique. Ce matériau peut constituer une partie de l'objet, être un élément du décor, etc., ou être associé à l'objet. Le matériau peut être ou non altéré.	NMM
Pseudomorphe de matériau organique <i>Pseudomorphic organic material</i>	Strate constituée de matériaux organiques (bois, cuir, textiles, etc.) partiellement ou totalement dégradés dont la forme est conservée par des produits de corrosion.	POM

Tableau 6.5 Types de strates et codification principale.

Dans l'exemple de ce bronze corrodé, on peut interpréter les éléments stratigraphiques et les regrouper dans les strates suivantes (Figure 6.5) :

- S : strate constituée de sédiments bruns regroupant deux éléments stratigraphiques isolés ;
- CP1 : strate constituée de produits de corrosion de couleur verte, un seul élément stratigraphique ;
- CP2 : strate constituée de produits de corrosion de couleur rouge présentant un profil inférieur régulier, deux éléments stratigraphiques isolés. Leur regroupement en une seule strate est justifié par leurs deux caractères communs ;
- V : strate constituée de vide (cavité) ;
- CP3 : strate constituée de produits de corrosion de couleur verte présentant un profil supérieur régulier, un seul élément stratigraphique. Cet élément stratigraphique n'a pas été associé à la strate CP1 en raison d'une situation différente dans la stratigraphie ;
- CP4 : strate constituée de produits de corrosion de couleur rouge-orange présentant un profil supérieur régulier à l'interface CP2/CP4 mais un profil irrégulier aux interfaces CP3/CP4 et CP4/CM ;
- CM : strate constituée de métal corrodé (voir légende de la Figure 6.4) ;
- M : strate constituée de métal non corrodé (métal sain).

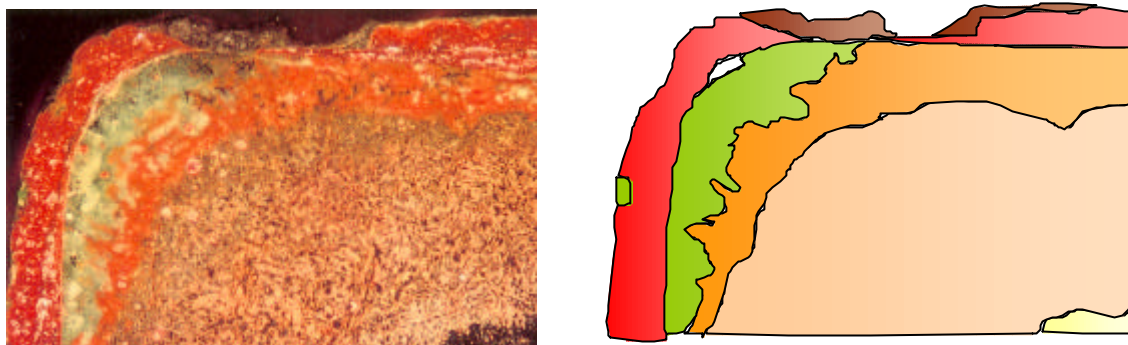


Figure 6.4 Coupe transversale d'un miroir chinois en bronze de la Dynastie Sui, à gauche en fond noir (x70) : on distingue plusieurs couches de corrosion de différentes couleurs, une couche de métal corrodé avec une phase alpha métallique entourée de produits de corrosion, le métal non corrodé au bas à droite (en sombre) (Chase, W.T. 1991, p 107). A droite, découpage en plusieurs éléments stratigraphiques selon la couleur et le profil d'interface.

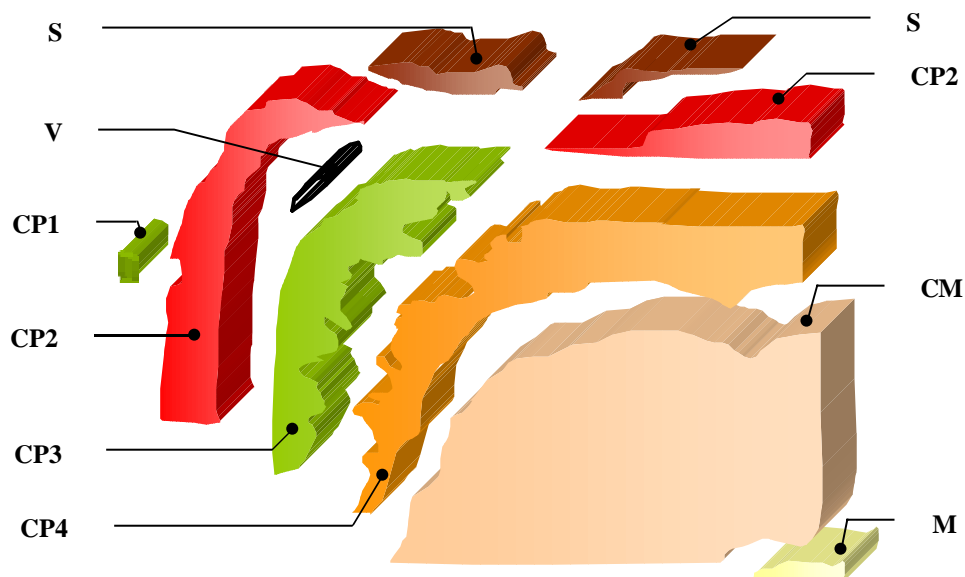


Figure 6.5 Strates du miroir chinois en bronze : regroupement des éléments stratigraphiques en strates de différents types.

Codification principale et secondaire.

La description débute par une reconnaissance des éléments stratigraphiques. Chaque volume du matériau corrodé jugé suffisamment homogène sera individualisé comme un **élément stratigraphique** dont le type sera alors reconnu ou au moins supposé. Chacun de ces volumes est alors désigné par une lettre minuscule correspondant à son type reconnu ou supposé (cp, cm, m, s, d, nmm, pom, v) et suivi d'une lettre minuscule selon un ordre alphabétique de leur ordre d'apparition (a, b, c, d, etc.) séparée par un tiret.

A ce stade de la description, il ne s'agit pas encore de strates. Chaque élément stratigraphique est observé et ses caractères reconnus et décrits.

Le regroupement des éléments stratigraphiques partageant les mêmes caractères conduit à la véritable reconnaissance des strates. A la fin de la description, ces strates se voient attribuer une codification définitive constituée d'un code principal et de codes secondaires.

Le **code principal** indique le type de la strate et éventuellement un numéro d'ordre d'apparition s'il y a plusieurs strates de même type (Tableau 6.6).

Code d'élément stratigraphique (<i>stratigraphic element code</i>)	Code en minuscule indicé par un tiret et une lettre minuscule : - produits de corrosion (<i>corrosion products</i>) : cp-a, cp-b, cp-c, etc. - sédiment (<i>soil</i>) : s-a, s-b, s-c, etc. - dépôt (<i>deposit</i>) : d-a, d-b, d-c, etc. - métal (<i>metal</i>) : m-a, m-b, m-c, etc. - métal corrodé (<i>corroded metal</i>) : cm-a, cm-b, cm-c, etc. - vide (<i>void</i>) : v-a, v-b, v-c, etc. - matériau non métallique (<i>non-metallic material</i>) : nmm-a, nmm-b, nmm-c, etc. - pseudomorphe de matériau organique (<i>pseudomorphic organic material</i>) : pom-a, pom-b, pom-c, etc.
Code de strate principal (<i>main strata code</i>)	Code en majuscule indicé par un numéro d'ordre : - produits de corrosion (<i>corrosion products</i>) : CP1, CP2, etc. - sédiment (<i>soil</i>) : S1, S2, etc. - dépôt (<i>deposit</i>) : D1, D2, etc. - métal (<i>metal</i>) : M1, M2, etc. - métal corrodé (<i>corroded metal</i>) : CM1, CM2, etc. - vide (<i>void</i>) : V1, V2, etc. - matériau non métallique (<i>non-metallic material</i>) : NMM1, NMM2, etc. - pseudomorphe de matériau organique (<i>pseudomorphic organic material</i>) : POM1, POM2, etc.
Strate mineure (<i>minor strata</i>)	Code principal de la strate majeure suivi d'un point et d'un numéro d'ordre au sein de la strate majeure : CP1.1, CP1.2, etc. (idem pour les éléments stratigraphiques : cp-a.1, cp-a.2, etc.)
Strate externe (<i>external strata</i>)	Code secondaire "e" suivant le code principal complet : CPe, CP1.1e, Se, Me, etc.
Strate interne (<i>internal strata</i>)	Code secondaire "i" suivant le code principal complet : CPi, CP3.2i, Si, Mi, etc.
Strate centrale (<i>core strata</i>)	Code secondaire d'une strate située au cœur du matériau corrodé, code principal complet indicé par c précédé par une virgule (et généralement déjà par i) : CP3i,c, Vi,c, etc. (il n'est pas nécessaire d'indiquer la position centrale d'une strate métal)
Stratigraphie horizontale (<i>horizontal stratigraphy</i>)	Situation adjacente de plusieurs strates parallèlement à la surface notée avec un tiret et un espace avant et après : S1e - CP1e (strate de sédiment externe S1e située à côté de la strate de couche de corrosion externe CP1e)
Stratigraphie verticale (<i>vertical stratigraphy</i>)	Situation superposée de plusieurs strates perpendiculairement à la surface notée avec un point virgule et un espace avant et après : S1e ; CP1i (strate de sédiment externe S1e située sur la strate de couche de corrosion interne CP1i)
Surface des strates externes (<i>external strata surface</i>)	Interface des strates externes avec l'environnement (surface géométrique), code principal précédé de "surf" : surf CP1e, surf Me, surf Se, etc.
Interface stratigraphique (<i>stratigraphic interface</i>)	Codes principaux des deux strates adjacentes ou superposées séparés par une barre oblique : De/CP1e, CP4i/CMi, etc.

Tableau 6.6 Codification des strates et des éléments stratigraphiques.

Dans l'exemple du bronze chinois, le code principal des sédiments est "S" car les deux éléments stratigraphiques "s-a" et "s-b" présentent les mêmes caractères et ont été regroupés dans la même strate (Figure 6.5). Une seule strate de métal corrodé a reçu logiquement le code "CM". En revanche les nombreux éléments stratigraphiques constitués de produits de corrosion ont été regroupés en 4 strates CP1, CP2, CP3 et CP4.

Dans le cas d'une **strate mineure**, son code principal comportera le numéro de la strate majeure dans laquelle elle est incluse suivi d'un point et d'un numéro d'ordre au sein de la strate majeure. Par exemple, le code CP3.1 désigne la première strate mineure de la strate majeure CP3.

Le **code secondaire** peut indiquer des informations supplémentaires. Nous ne proposons pour l'instant que quelques codes secondaires dont celui très utile qui indique la situation de la strate par rapport à la surface présente.

On désignera donc comme **strates externes**, les strates visibles à la surface présente de l'objet corrodé, et comme **strates internes**, celles qui ne le sont pas. Cette acception des qualificatifs externe et interne n'est pas relative à la limite de la surface d'origine contrairement aux conventions proposées initialement par G.A.Rosenberg et reprises notamment par C.Relier et R.Bertholon (Bertholon, R. et Relier, C. 1990). Cette acception de ces termes est en revanche conforme à celle employée dans l'étude de la corrosion des métaux industriels. Nous avons adopté ici la définition la plus répandue.

On associera un code secondaire à cette situation vis-à-vis de la surface présente :

- "e" pour les strates externes ;
- "i" pour les strates internes.

Dans l'exemple du bronze chinois, les codes deviennent (Figure 6.4 et Figure 6.5) :

- Se : sédiment visible en surface (un sédiment interne est rare mais non dépourvu de signification) ;
- CP1e et CP2e, ces deux couches de corrosion sont visibles en surface ;
- Vi, ce vide est situé au sein des couches (Ve désignerait des vides "ouverts" débouchant en surface) ;
- CP3i et CP4i, couches de corrosion internes ;
- CMi et Mi car la strate de métal corrodé et le métal non corrodé ne sont pas visibles à la surface.

Ce code nous renseigne directement sur la situation des strates. Ainsi dans le cas d'un objet dont la structure serait décrite comme "CP1e; CP2i; Me", nous pouvons en déduire qu'une strate de métal non corrodé est recouverte, par endroits seulement, d'une couche de corrosion interne CP2 et d'une couche de corrosion externe CP1 et donc qu'une partie de la surface présente est métallique.

La codification secondaire pourrait ainsi s'enrichir de codes liés à certains caractères des strates, jugés particulièrement importants et pertinents pour la compréhension de la structure de la corrosion. Ces codes consisteraient en lettres minuscules ajoutées à la suite du code secondaire interne/externe et séparées par des virgules. Par exemple, une strate occupant une position centrale dans la coupe transversale d'un objet pourrait être désignée par le code secondaire "c".

Cette désignation symbolique par des codes secondaires est ici suggérée et nous en donnerons quelques exemples dans ce mémoire.

Cette désignation pourrait alors servir de base à une taxinomie des couches de corrosion et des autres strates basée par exemple sur les conditions de formation de ces strates et leur évolution (la taxinomie est la science des lois de la classification). Les types de corrosion seraient alors classés en fonction de leur « corrogenèse » (à l'instar de la pédogenèse, voir Duchaufour, P. 1997, p 168).

Les **interfaces stratigraphiques** (*stratigraphic interfaces*) seront désignées par les codes des strates adjacentes (éventuellement des strates mineures) séparés par une barre oblique "/" La désignation des interfaces nous renseigne sur les situations relatives des strates entre elles. Dans l'exemple du bronze chinois, on peut recenser les interfaces suivantes (Figure 6.4 et Figure 6.5) :

- l'interface CP1e/CP2e, entre les strates type produits de corrosion CP1e et CP2e ;
- les interfaces Se/CP2e et Se/CP3i, cette dernière montre que la couche de corrosion interne CP3i est aussi en contact direct avec le sédiment ;
- les interfaces CP2e/Vi et Vi/CP3i indiquent que le vide est situé entre les strates CP2e et CP3i ;
- les interfaces CP2e/CP3i et CP3i/CP4i montrent que la strate CP3 est située entre les strates CP2e et CP4i (avec également un contact avec Se déjà signalé) ;
- les interfaces CP3i/CP4i , CP2e/CP4i et CP4i/CMi montrent que la strate CP4i est située soit sous la strate CP3i, soit directement sous la strate CP2e et qu'elle est en contact avec le noyau métallique (CMi et Mi) ;
- l'interface CP4i/CMi et l'absence d'autres interfaces de type CP/CM indique la situation intermédiaire de la strate CP4i sur l'ensemble de la coupe stratigraphique observée ;
- l'interface CMi/Mi.

A partir de la désignation des strates et des interfaces, il est possible de reconstituer l'organisation des strates entre elles et donc de visualiser la structure de la corrosion. Cette capacité de reconstitution à partir de la désignation codée nous apparaît très utile pour l'échange des informations.

Une interface particulière est celle des strates avec l'environnement, dans notre cas l'air, il s'agit de la **surface** au sens géométrique d'interface. La surface sera notée "surf" suivi du code principal de la strate. Dans le cas du miroir chinois, on observe les surfaces surf CP1e, surf CP2e, surf Se (les strates désignées ainsi sont par définition des strates externes).

Après ce premier aperçu du principe de la méthode, il nous faut préciser ce que recouvrent les différents types de strates. Nous aborderons successivement tous les types de strates proposés ici. Le découpage en strates effectué sur les exemples proposés, parfois illustrés par des photographies, est basé souvent sur la couleur des couches. Cette démarche imposée par les contraintes de l'illustration ne montre qu'une application très incomplète et réductrice de la méthode qui doit normalement prendre en compte l'ensemble des caractères des éléments stratigraphiques dans la définition des strates.

Types de strates

Produits de corrosion (CP)

Définition

Une strate CP de produits de corrosion (*corrosion products*) est une strate constituée principalement (et parfois uniquement) de produits de corrosion. Une strate CP peut être (et dans la pratique est le plus souvent) un mélange de plusieurs produits de corrosion et parfois d'autres corps minéraux ou organiques allogènes (ne provenant pas du matériau métallique).

Cette définition permet de distinguer strate CP et produit de corrosion : un **produit de corrosion** est un composé chimique (plus ou moins bien défini, notamment par sa stoechiométrie) qui provient de la transformation physico-chimique du métal.

Le terme de strate CP correspond à la notion très utilisée de couche de corrosion (*corrosion layer*). Ce terme peut entraîner des confusions s'il n'est pas précisé. Ainsi, il ne s'agit pas d'une couche comparable à une couche de peinture. Dans le cas de la corrosion, une strate du type "produits de corrosion" peut présenter des morphologies très variées : croûte épaisse ou fine, film, amas, couche, etc.

Détermination et codes

La détermination précise de la présence et de la nature des produits de corrosion requiert des analyses de composition élémentaire ou cristallographique.

Dans la pratique, cette détermination est principalement basée sur les caractères de couleur, de faciès cristallin, de cohésion, etc.

Le code principal des strates de produits de corrosion est : CP. Des codes secondaires pourront être définis.

Exemples

Un film discontinu de sulfure de cuivre provoquant le ternissement ponctuel du bronze constitue une strate du type produits de corrosion comme sur la patine d'un casque de l'Âge du Bronze provenant d'un milieu gorgé d'eau (Figure 6.6, a.). La surface présente est composée d'au moins deux strates : "CPe ; Me".

Une couche continue de carbonates de cuivre constitue une strate produits de corrosion comme celle d'un casque romain (Figure 6.6, b.). Mais un massif localisé d'hydroxychlorure de cuivre résultant d'un mécanisme de corrosion active est également considéré comme une strate du type produits de corrosion (Figure 6.6, d.). Sur la même photographie est visible une strate de sédiments. On pourrait décrire la surface présente comme composée de deux strates (au moins) : la strate de sédiments "Se" et la strate composée principalement d'hydroxychlorures "CP1e" (on suppose ici la présence sous-jacente d'autres couches de corrosion) avec leur interface Se/CP1e.

Le cas présenté par les strates multiples peut être abordé de deux manières (Figure 6.6, c., e.) : soit l'on considère chaque élément stratigraphique comme une strate en raison de leur position stratigraphique différente, soit l'on considère que les éléments stratigraphiques représentent une microstructure (structure interne à une strate) et ils sont regroupés au sein d'une seule strate.

Dans l'exemple de la pustule de la tête d'épingle publiée par I.Queixalos, l'absence immédiate d'organisation régulière des couches (en tant qu'éléments stratigraphiques) ne permet pas de les regrouper en une seule couche de corrosion (strate). On devrait plutôt considérer plusieurs strates.

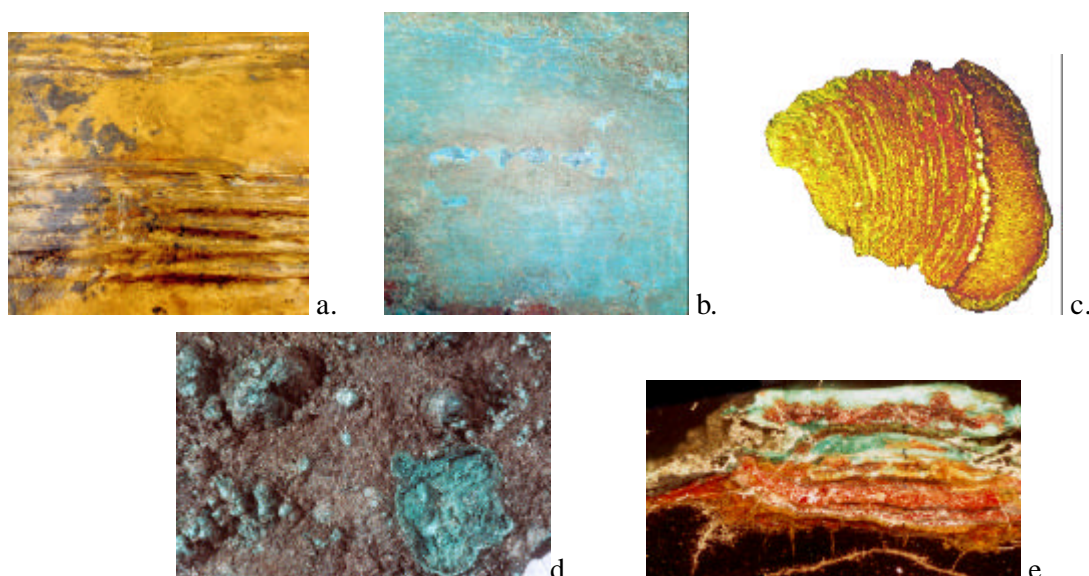


Figure 6.6 Exemples de strates du type "couche de corrosion" sur des alliages cuivreux. a. b. (Born, H. 1985) c. (Organ, R.M. 1964, p 6) d.) (Robbiola, L. 1990, p 68). e. (Queixalos, I. 1986, fig.36 et 37)

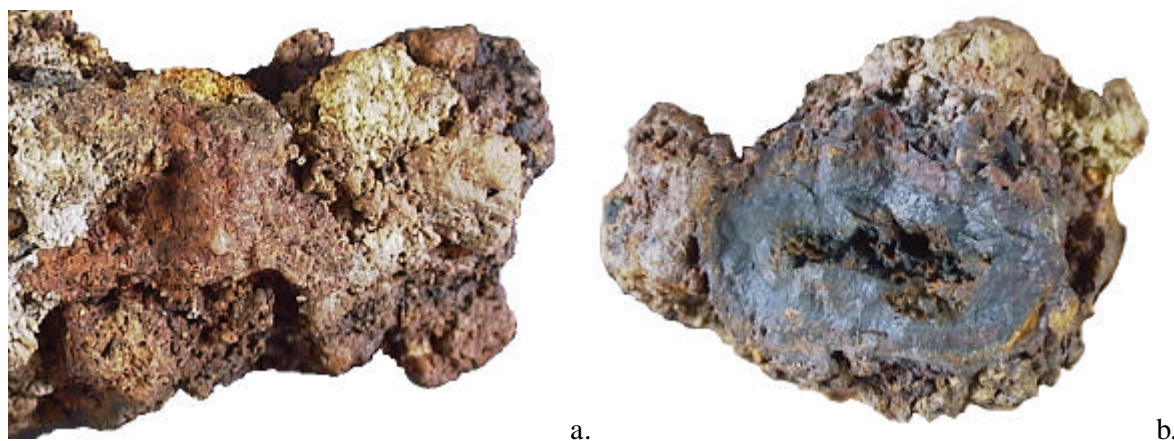


Figure 6.7 Fragment d'un étrier en fer du site de Freteval (France) datant du Moyen-Âge (inv. 940120). Il ne reste plus de noyau métallique a. Vue de dessus (longueur environ 3 cm). b. vue d'une cassure montrant la stratigraphie de la corrosion (cassure située à droite sur la photographie a.). (photographie Régis Bertholon-IRRAP).

Dans l'exemple de la goutte corrodée présentée par R.M.Organ, l'alternance régulière des couches de carbonates et d'oxydes de cuivre conduit à regrouper ces différents éléments stratigraphiques en une seule strate. Cette strate présente une microstructure de bande (*banded microstructure*). La structure de la corrosion pourrait s'établir ainsi : CP1e (couche de corrosion avec microstructure de bandes) ; CP3i (fine couche de corrosion discontinue formée de chlorures de cuivre en clair sur l'image) ; Mi (noyau métallique, les conditions d'observation ne permettent pas de distinguer une strate CM). Le faciès de corrosion est hétérogène car la structure de la corrosion diffère sur le reste de la goutte, à droite sur l'image. Dans les autres zones, la structure pourrait s'établir comme suit : CP2e (les couches de corrosion externes sont nommées dans l'ordre d'apparition) ; CP4i (à vérifier) ; Mi. Nous écarterons une troisième solution qui consisterait à considérer les couches de carbonates et d'oxydes comme des strates mineures ; ce serait admettre que ces couches partagent un certain nombre de caractères communs, ce qui n'est pas certain alors que l'on peut considérer qu'une strate présente une alternance plus ou moins régulière de deux produits de corrosion.

Les couleurs vives des couches de corrosion des alliages cuivreux facilitent la visualisation des couches. Le cas des alliages ferreux est toutefois identique dans le principe.

Le faciès de corrosion d'un fragment d'étrier en fer présente une extension et une pénétration totales (Figure 6.7). Les massifs de sédiments, de dépôts et de produits de corrosion sont tout d'abord considérés comme autant d'éléments stratigraphiques : c'est l'étape très importante du "découpage". Nous présentons ici un exemple simplifié du découpage en éléments stratigraphiques du matériau corrodé de cet objet (Figure 6.8).

Les éléments stratigraphiques sont dénommés par un code qui rend déjà compte du type de strate :

- type dépôts : d-a, d-b, d-c, d-d ;
- type produits de corrosion : cp-a, cp-b, et. jusqu'à cp-j ;
- type vide : v-a.

L'étape suivante est le regroupement en strates des éléments stratigraphiques présentant les mêmes caractères :

- les dépôts gris clair d-a et d-c et d-d forment la strate de dépôt D1e ;
- le dépôt de couleur rouge-rose d-b constitue la strate de dépôt D2e ;
- les produits de corrosion jaune clair cp-a et cp-c forment la strate de couche de corrosion CP1e ;
- les produits de corrosion bruns cp-b, cp-d, cp-f, cp-g, cp-h sont regroupés dans la strate de produits de corrosion CP2e ;
- les produits de corrosion formant une couche continue brun foncée cp-e constituent la strate de produits de corrosion CP3e ;
- les produits de corrosion internes noirs cp-i forment la strate de produits de corrosion CP4i ;
- le vide v-a représente la strate Vi (voire Vi,c en raison de sa position centrale) ;
- les produits de corrosion bruns foncés à noirs cp-j et cp-k présents dans la cavité en fines lamelles sont regroupés dans la strate de produits de corrosion CP5i.

On obtient ainsi une description de la stratigraphie (ou structure) horizontale (Figure 6.9 gauche) et verticale de la corrosion (Figure 6.9 droite).

Dans le cas de ce fragment d'étrier, le mécanisme de corrosion a conduit à la formation d'une cavité centrale. Au sein de cette cavité sont présents des cristaux (?) de produits de corrosion. Dans ce cas, le volume de la cavité correspond à une strate de vide V et les produits de corrosion forment une autre strate de produits de corrosion dispersée qui est localisée au sein de la strate V. Il serait faux de parler de strate mineure car les strates n'ont pas les mêmes caractères.

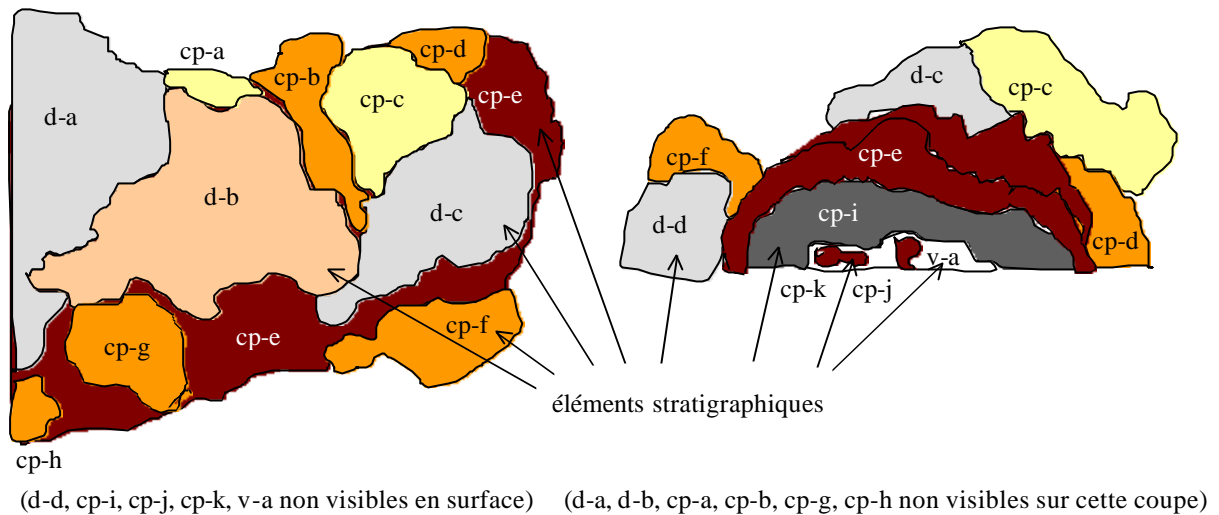


Figure 6.8 Schémas stratigraphiques de la surface et de la coupe transversale du fragment d'étrier en fer : découpage en éléments stratigraphiques.

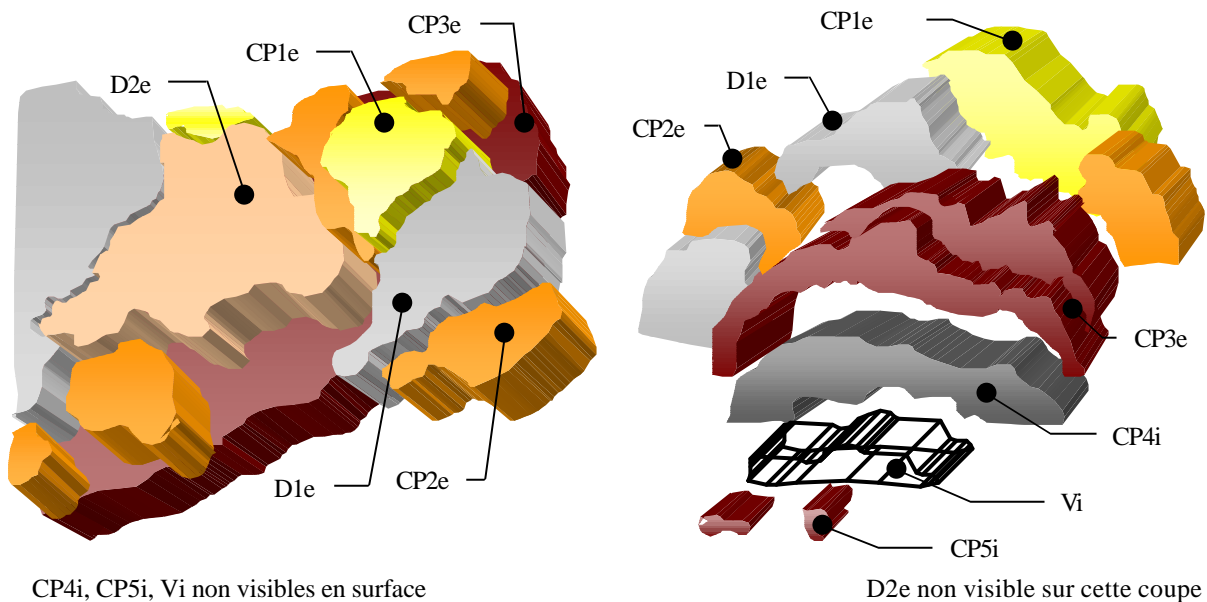


Figure 6.9 Schémas stratigraphiques de la surface et de la coupe d'un fragment d'étrier en fer : regroupement des éléments stratigraphiques en strates.

Sédiments (S)

Définition

Type de strate formée principalement de sédiments adhérents (même faiblement), généralement un mélange de terre, éléments grossiers, débris minéraux ou organiques.

Le sédiment (*soil*) provient du sol environnant l'objet ; les cailloux, grains de sable sont considérés comme appartenant à cette catégorie au même titre que le limon ou l'argile. Des produits de corrosion peuvent être présents de manière minoritaire.

Détermination

La détermination précise de la présence et de la nature des sédiments requiert des analyses de sol qui se justifie pour une étude approfondie des mécanismes de corrosion mais qui sort généralement du cadre de la description de la corrosion pour le choix d'un traitement de conservation.

Dans la pratique, cette détermination est principalement basée sur les caractères de couleur, de texture et de cohésion. Des indications sur l'évaluation de la texture d'un sédiment afin d'apprécier sa teneur en sables, limons et argiles sont fournies en annexe A.

La description du sédiment se limitera aux caractères suivants :

- Nature du sédiment (voir p 285) ;
- Forme des éléments grossiers (s'ils sont présents) (voir p 285) ;
- Présence de dépôts ou de produits de corrosion mélangés au sédiment ;
- Couleur ;
- Cohésion ;
- Adhérence.

A noter que suivant le résultat de l'évaluation de la cohésion, l'adhérence peut ne pas pouvoir être évaluée.

Le code principal des sédiments est "S". Des codes secondaires pourraient être définis afin d'indiquer la nature du sédiment ou la présence d'éléments grossiers.

Exemples

Une couche de terre adhérente constitue une strate de sédiments (Figure 6.6, d.).

Remarques

La présence de sédiment renseigne sur le milieu d'enfouissement de l'objet. On distingue le sol environnant (*surrounding soil*) et le sol adhérent (*adhering soil*), s'il est présent.

Dans la description de la corrosion, on s'intéressera principalement au sol ou sédiment adhérent car le sol environnant est décrit lors de la fouille et il n'est généralement plus possible de le connaître car l'objet confié pour conservation et restauration est déjà isolé de son contexte (sauf dans le cas des prélèvements en motte). Actuellement et sauf étude particulière, la nature du sol environnant est rarement connue des conservateurs-restaurateurs traitant des objets métalliques car il n'est généralement pas communiqué avec l'objet. Si cette situation est regrettable, on peut espérer une meilleure diffusion de l'information à l'avenir ; ce qui exigerait également des conservateurs-restaurateurs des connaissances de base en pédologie.

Granulométrie	Nom de la fraction granulométrique	Aération (porosité)	Drainage	Rétention d'eau	Plasticité
Fraction grossière					
> 10 cm	Blocs				
1 à 10 cm	Pierres ou cailloux	Très bonne	Très bonne	Très faible	Très faible
0,2 à 1 cm	Granules				
Fraction fine					
0,2 mm à 2 mm	Sables grossiers	Bonne	Bonne	Faible	Faible
0,035 à 0,2 mm	Sables fins				
2 à 35 µm	Poudres ou limons	Assez bonne	Assez bonne	Moyenne	Moyenne
<2 µm	Argiles (si sol humide)	Négligeable	Très faible	Très grande	Très grande

Tableau 6.7 Caractéristiques d'un sol ayant une influence sur la corrosion, en fonction de la granulométrie (Robbiola, L. 1990, p 44).

A partir du sédiment adhérent, il est parfois possible de faire quelques observations importantes pour la compréhension de la corrosion. La nature du sol détermine sa granulométrie qui a une importance

majeure dans les phénomènes de corrosion puisqu'elle conditionne la teneur en eau, sa circulation et également la circulation d'oxygène (Tableau 6.7). L.Robbiola propose des données légèrement différentes.

La connaissance du sédiment est importante car elle permet de comparer les inclusions présentes dans les produits de corrosion avec le sol dont est issu l'objet. Cette comparaison est utile pour la localisation de la surface d'origine mais elle peut aussi apporter de précieuses informations archéologiques sur le contexte d'enfouissement de l'objet à l'origine. La présence d'inclusions dans les produits de corrosion différentes des éléments du sol peut conduire à examiner l'hypothèse d'un déplacement des objets ou d'un changement de milieu.

Un compactage du sédiment peut être dû au poids de l'objet. Il se produit sur la face inférieure de l'objet dans sa position d'enfouissement.

L'absence d'inclusions caractéristiques du sol dans les couches de corrosion peut permettre de supposer l'absence de contact de l'objet avec le sédiment lors du début de la corrosion. Cas d'un objet déposé dans une tombe avec cercueil ; les premières couches de corrosion ne contiennent pas d'inclusions du sédiment (alors que les couches ultérieures peuvent en contenir).

Dans certains cas la distinction entre différents types de strates est difficile : une couche de terre imprégnée de sels métalliques qui forment un ciment plus ou moins compact doit-elle être classée comme "sédiment imprégné de produits de corrosion" ou "couche de produits de corrosion comportant des inclusions". Cela dépend de l'importance relative des constituants.

Le type de strate sédiment désigne un sédiment peu modifié au contact de l'objet. Dans le cas où les particules du sol sont cimentées par une précipitation chimique de carbonate de calcium par exemple, ou par des produits de corrosion, il peut s'avérer plus pertinent de désigner l'élément stratigraphique comme une strate de dépôt ou une strate de produits de corrosion.

Dépôts (D)

Définition

Strate constituée de composés minéraux ou organiques formés par précipitation chimique ou formation biologique au contact du métal ou du matériau corrodé.

Les dépôts (*deposits*) sont donc formés au contact de l'objet, ou éventuellement à proximité de l'objet. Le point important est qu'ils sont formés suite à des conditions physico-chimiques ou biologiques particulières provoquées par la présence de l'objet.

Les dépôts se distinguent du sédiment du fait que leur présence a une origine chimique ou biologique contrairement aux sédiments qui sont également présents au contact de l'objet mais dont les conditions de formation ne sont pas dues à la présence de l'objet. Ils peuvent être formés au contact de l'objet par réaction chimique (précipitation de sels en raison d'un pH alcalin par exemple), par un phénomène biologique (accumulation d'organismes marins dans les concrétions, conjointement à une précipitation purement chimique).

Détermination

Par comparaison avec le sédiment, il est possible de distinguer les dépôts. Mais ils peuvent être mélangés tant avec le sédiment, qu'avec les produits de corrosion et il est parfois difficile de les distinguer.

La détermination précise de la présence et de la nature des dépôts requiert des analyses qui se justifient pour une étude approfondie des mécanismes de corrosion mais qui sort généralement du cadre de la description de la corrosion pour le choix d'un traitement de conservation.

Dans la pratique, cette détermination est principalement basée sur les caractères suivants : couleur, caractère cristallin, situation, morphologie des agrégats cristallins.

La description du dépôt est basée sur les caractères suivants :

- Composition ;
- Situation des dépôts sur l'objet ;

- Présence ou absence de sédiments ou de produits de corrosion mélangés avec le dépôt ;
- Caractère cristallin ou amorphe du dépôt ;
- Faciès des agrégats cristallins et continuité des agrégats ;
- Morphologie des agrégats cristallins ;
- Couleur ;
- Dureté (voir Tableau 6.25. Échelle de dureté relative) ;
- Cohésion (voir Tableau 6.26. Échelle de cohésion) ;
- Adhérence (voir Tableau 6.34. Échelle d'adhérence) ;
- Fluorescence aux ultra-violets.

Le code principal des strates de dépôts est "D". Des codes secondaires pourraient être définis selon la nature chimique du dépôt, anions (carbonates, sulfates, silicates, etc.) ou cations (calcium Ca, magnésium Mg, etc.), ou la situation particulière du dépôt (à l'intérieur de fissures ou de vides).

Exemples

A la surface de la monnaie en alliage cuivreux, on peut distinguer plusieurs strates de nature différentes : une strate de dépôts constituées des massifs de couleur blanche, une strate de sédiments constituée des massifs de couleur brun clair et une couche de corrosion de couleur verte (Figure 6.10).



*Figure 6.10 Monnaie en alliage cuivreux provenant du site médiéval de Saint-Denis (France)
(Photographie R.Bertholon avec l'autorisation de N.Meyer-Rodrigues, Unité d'archéologie de Saint-Denis).*

Sur les objets provenant de milieux marins, les dépôts d'animaux marins sont fréquents. Ils peuvent être disséminés ou former une couche compacte et dure recouvrant entièrement l'objet (Figure 6.11).

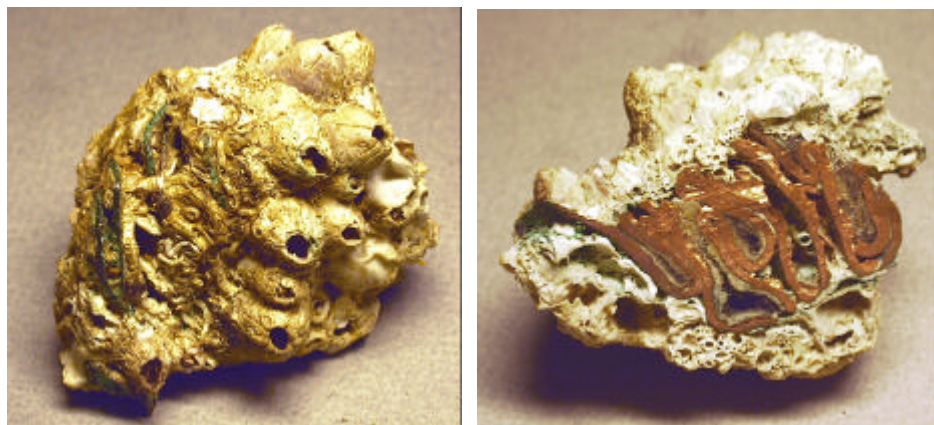


Figure 6.11 Dépôts d'animaux marins recouvrant une tôle de protection de navire du XVIII^e siècle (Photographie R.Bertholon).

Remarques

La détermination d'une strate de dépôt n'est pas toujours évidente. On proposera quelques règles afin d'éviter des divergences inutiles entre descriptions :

- Un dépôt mélangé avec le sédiment : on considérera qu'il s'agit d'un dépôt car la formation est une caractéristique plus importante que la présence de sédiment ;
- Un dépôt imprégné de sels métalliques ; on considérera qu'il s'agit d'un dépôt et on mentionnera la présence de produits de corrosion (le cas des concrétions marines) ;
- Un objet recouvert de graviers, cailloux cimentés et très adhérents. Il s'agit ici d'un dépôt incluant des éléments du sol.

Le terme "concrétion" pourra être réservé à des strates continues, cohérentes, originaires d'un dépôt et surtout résultant d'un processus de formation cumulatif. Elles peuvent présenter une microstructure révélant les conditions de leur formation . Les concrétions peuvent contenir ou être constitué de produits de corrosion.

Les dépôts sont révélateurs de la nature des éléments dissous ou d'une activité biologique dans l'environnement proche de l'objet. Ils sont en relation étroite avec le sédiment et parfois avec le contexte archéologique (témoignage d'une utilisation de l'objet). Dans certains contextes archéologiques (remblais de démolition), il n'est parfois pas facile de distinguer des fragments d'enduits à base de plâtre retrouvés plus ou moins fortuitement en contact avec l'objet et des dépôts de sulfate de calcium formés au contact de l'objet.

Métal non corrodé (M), notion de noyau métallique

Définition

Strate constituée de métal non corrodé quel que soit le métal de base et quelle que soit sa position stratigraphique.

Détermination

La discrimination entre le métal non corrodé (strate M) et le métal corrodé (strate CM) est rarement possible sans examen métallographique au microscope optique ou électronique. C'est pourquoi, il est utile d'employer la notion de noyau métallique qui comprend les strates M et CM.

En l'absence d'une détermination précise du type de strate M ou CM, nous considérerons être en présence d'un noyau métallique et la strate de matériau métallique indifférenciée prendra le code MCM.

La détermination de la présence de métal ne pose parfois pas de problèmes majeurs. Mais dans certains cas, cette détermination devient problématique et divers tests peuvent être employés : test de l'aimant (pour certains métaux ferreux), détecteur de métal, radiographie X.

De petits détecteurs de métaux, employés pour localiser les câbles électriques dans les murs, sont très utiles pour rechercher la présence d'un noyau métallique. Des modèles plus puissants et perfectionnés, employés à la recherche d'objets métalliques dans le sol ("poêles à frire"), ne sont pas adaptés dans un laboratoire en raison de leur trop grande sensibilité et du diamètre de leur capteur qui ne permet pas une précision de localisation sur l'objet. Un détecteur de métal est un outil utile mais dont l'emploi est délicat : effectuer des comparaisons et examiner l'objet en éloignant tout autre matériau métallique.

La radiographie peut indiquer la présence ou l'absence de métal si les conditions opératoires et l'épaisseur de l'objet sont comparés avec la densité de l'image. La lecture d'une radiographie peut montrer la présence d'un noyau métallique sous la forme d'une image moins dense (plus blanche) dont les contours sont nets. La présence de couches de corrosion très opaques aux rayons X rend cette détermination difficile et délicate.

Une strate de type M est décrite d'après certains caractères communs à toutes les strates et certains caractères propres aux métaux :

- morphologie ;
- composition ;
- magnétisme.

Le code principal des strates de métal non corrodé est "M". Le code principal d'un noyau métallique est "MCM".

Des codes secondaires peuvent être envisagés pour décrire la composition du métal si celle-ci est connue en employant les symboles chimiques de l'élément majeur de l'alliage (Ag, Cu, Fe, Au, Sn, Pb, Zn, Al, etc.).

On pourrait également envisager de remplacer les codes M ou CM par un code spécifique à un alliage ou à une famille d'alliage en rapport avec des conventions internationales de dénomination des métaux.

Exemples

Un bronze doré non corrodé est constitué de deux strates (au moins) : une première strate correspond à la dorure et une seconde au métal de base, ici le bronze.

Un bronze doré corrodé comportant une dorure séparée du métal de base par une couche de corrosion est constitué de trois strates : dorure M1, couche de corrosion CP1 et bronze M2. Si la dorure est recouverte même partiellement d'une couche de corrosion et que le bronze présente une structure de corrosion intergranulaire, on pourra alors observer la structure suivante ; CP1 (couche de corrosion sur la dorure), M1 (dorure), CP2 (couche de corrosion intermédiaire), CM1 (bronze corrodé), M2 (bronze non corrodé). Si l'on ne peut vérifier la présence ou l'absence d'une corrosion interne au métal, on pourra décrire la stratigraphie ainsi : CP1 (couche de corrosion sur la dorure), M1 ou MCM1 (dorure), CP2 (couche de corrosion intermédiaire), MCM2 (noyau métallique de bronze).

Remarques

Dans le cas où plusieurs métaux sont présents, comme un placage ou une dorure, les zones métalliques seront toutes indiquées par la lettre M indiquée par un numéro selon leur proximité de la surface corrodée, par exemple dans le cas d'une dorure : la couche d'or sera nommée M1 et le métal de base M2.

Un placage de métal (dorure, argenture, cuivrage, étamage, etc.) sera considéré comme une strate de type M si le métal n'est pas corrodé, mais comme une strate de type CM si le métal de placage présente une structure de corrosion intergranulaire (observée uniquement en microscopie mais peut-être supposée en observation visuelle), voire une strate CP si le placage est transformé en produits de corrosion.

Métal corrodé (CM)

Définition

Strate formée de métal présentant une structure de corrosion interne. Cette structure peut être intergranulaire, interdendritique ou transgranulaire.

Détermination

La détermination d'une strate de métal corrodé nécessite généralement un examen métallographique en microscopie optique ou électronique.

Dans certains cas, la fragilité anormale du métal peut conduire à supposer la présence d'un métal corrodé. L'examen d'une cassure du noyau métallique permet parfois de conclure à la présence d'une strate de métal corrodé.

Une strate de type CM est décrite d'après certains caractères communs à toutes les strates et certains caractères propres aux métaux et aux couches de corrosion (strates CP).

Exemples

Le métal constitutif de la statue dite d'Artemis découverte à Pétra (Jordanie) présentait un faciès de corrosion caractérisé par une extension et une pénétration totales. Les cassures produites sans déformation à la suite d'un choc lors de la découverte ainsi que la présence de cristaux dans le métal suggéraient une structure de corrosion intergranulaire (Figure 6.12, a.). L'examen métallographique en microscopie optique a confirmé que le bronze à 7 % d'étain de la statue d'Artémis présentait une structure de corrosion interdendritique sur toute l'épaisseur du métal (Figure 6.12, b.).

Dans ce cas, le noyau métallique est constitué d'une strate CM dont on peut préciser les caractères tant au niveau du métal restant que des produits de corrosion ou des porosités présentes. Ce noyau métallique étant recouvert de sédiments et de 3 couches de corrosion (non visibles sur la Figure 6.12), on obtient la stratigraphie suivante : S1e ; CP1e ; CP2i ; CP3i ; CMi.

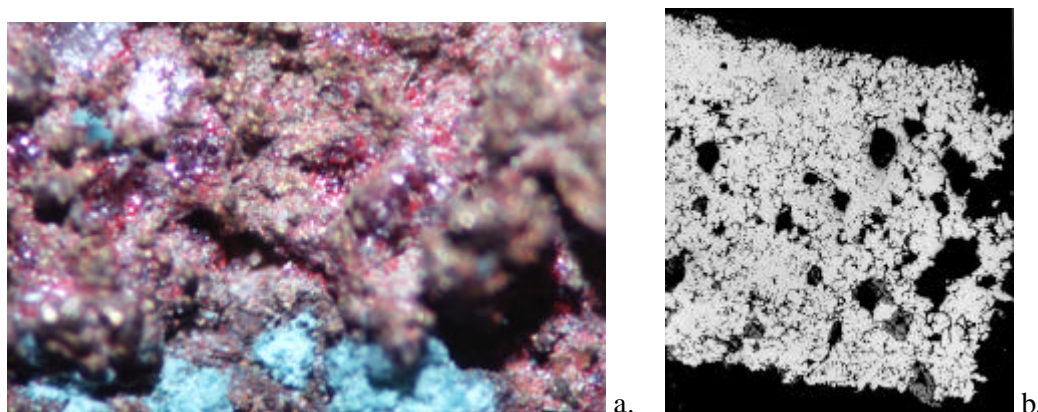


Figure 6.12 Faciès de corrosion du pied de la statue d'Artémis provenant de Pétra (Jordanie) : a. vue macroscopique d'une cassure du métal (largeur de l'image 3 mm) ; on distingue le métal en jaune, des cristaux de cuprite (rouge) et des agrégats d'atacamite (vert clair). b. examen d'une coupe en microscopie optique (hauteur de la coupe 5 mm) ; on distingue des cristaux de cuprite (gris foncé), des porosités (noir) et une structure de corrosion interdendritique dans le métal (Bertholon, R. et Beal, C. 1999, annexes 16 et 74).

Remarques

Généralement intermédiaire entre les couches de corrosion et le métal non corrodé, cette strate peut être éventuellement composée d'îlots de métal sain entourés de produits de corrosion. On est alors en présence de deux strates : l'une de type couche de corrosion, constituée de produits de corrosion, et l'autre de type CM, constituée de métal corrodé dispersé en plusieurs îlots.

Dans certains cas limites, l'observateur choisit de considérer une seule strate de type CM ou deux strates. Une règle doit être observée : la présence de métal implique obligatoirement la présence d'une strate de type CM ou M (voire un noyau métallique MCM).

B.Scott a introduit une classification de la manière dont des éléments de la structure métallurgique du fer forgé peuvent être conservés dans les couches de corrosion (Scott, B. 1989, p 9) :

- Structures résiduelles (*remanent structures*) : grains complets ou agrégats de grains subsistants intacts, mais qui peuvent être isolés du noyau métallique principal ;
- Structures partiellement pseudomorphes (*partial replacement structures*) grains ou fragments de grains et d'agrégats de grains dans lequel plus de 50 % du grain a été transformé en produits de corrosion ;
- Structures fossiles (*fossil structures*) : zones de la structure métallurgique d'origine dont seule la forme est conservée dans les produits de corrosion et dans lesquelles aucun métal ne subsiste.

Vide (V)

Définition

Strate représentant un espace vide, une cavité ouverte ou fermée, au sein des autres strates.

Détermination

L'observation visuelle permet de localiser les vides que ce soit à l'échelle macroscopique ou microscopique.

Les vides présentent les caractères suivants :

- morphologie ;
- interface.

Le code principal des strates de ce type est "V".

Exemples

Divers exemples sont présentés dans les Figure 6.4 et Figure 6.7.

Remarques

Durant la première étape de la description, les vides sont numérotés en tant qu'éléments stratigraphiques selon leur ordre d'apparition v-a, v-b, etc. Leurs caractères sont alors définis.

Lors de l'étape de mise en forme de la description et de la désignation des strates (V1, V2, etc.), les vides sont regroupés en strates. Donner le même numéro à plusieurs vides distincts signifie qu'ils sont regroupés dans une même strate généralement en raison d'une position stratigraphique similaire.

Le métal peut parfois présenter des porosités importantes provenant de défauts de fabrication : soufflures de coulée (Figure 6.12), retassures, etc. Dans ce cas, il est préférable de considérer ces vides comme des défauts et des porosités du métal et de les inclure dans la strate du métal, plutôt que de les considérer comme une strate distincte. Leur présence est alors indiquée par les caractères du métal (porosités, etc.).

Matériaux non-métalliques (NMM)

Définition

Strate constituée d'un matériau non métallique, organique ou non-organique. Ce matériau peut constituer une partie de l'objet, être un élément du décor ou être associé à l'objet. Le matériau peut ou non être altéré.

Détermination

Les matériaux non métalliques sont repérés lors de l'observation. Leur identification et la description de leur altération éventuelle seront effectuées d'après la terminologie établie pour chaque matériau ; elles ne seront pas développées dans ce mémoire.

Le code principal des strates de type "matériaux non métalliques" est "NMM". Des codes secondaires pourraient être envisagés pour préciser les matériaux en présence (bois, cuir, ivoire, os, pierre, email, verre, etc.).

Exemples

Une incrustation de matière minérale (pierres précieuses, corail) ou organique (bois, ivoire) sera considérée comme une (voire plusieurs) strates. Mais une incrustation de cuivre ou d'or constituera une strate de type M.

L'orfèvrerie cloisonnée présente souvent une structure complexe formée de différentes couches de matériaux divers (platine métallique, mastic, paillon, pierre, etc.). Chaque couche peut être considérée comme une strate et l'on obtient la stratigraphie suivante : NMM1e (pierre) ; M1i (paillon) ; NMM2i (mastic) ; M2i (platine métallique). Cet outil descriptif peut aussi être intéressant pour la description d'objets complexes bien qu'il ne soit pas conçu initialement dans ce but.

Remarques

Les matériaux trouvés en association avec l'objet métallique sont d'une extrême importance et d'une grande diversité :

- matériaux naturels (fibres végétales, fragments de bois, de feuilles, etc.),
- petits animaux (escargots, etc.) ;
- objets ou fragments d'objets ou parties de l'objet métallique en matériaux organiques (bois, cuir, fourrure, textiles, etc.) ou inorganiques (verre, émaux, etc.).

Ces matériaux associés au métal peuvent faire partie de l'objet ou peuvent apporter de précieuses informations sur le contexte archéologique ou pédologique. Leur conservation a fait l'objet de plusieurs études et de nombreux débats : (Edwards, G. 1989), (Jedrzejewska, H. 1989), (Starling, K. 1987); (Whitfield, L. 1980), (UTICA 2000).

Les matériaux organiques peuvent être conservés de manière fort différente sur les objets métalliques. Dans le cas d'une transformation chimique du matériau accompagnée d'une préservation de sa structure, ces matériaux seront appelés pseudomorphes et seront considérés comme une strate d'un autre type en raison de leur importance et des différences que ces matériaux pseudomorphes présentent avec le matériau organique d'origine.

Pseudomorphes de matériaux organiques (POM)

Définition

Strate constituée de matériaux organiques (bois, cuir, textiles, etc.) partiellement ou totalement dégradés dont la structure est conservée par des produits de corrosion. Un matériau organique qui ne serait pas imprégné ou recouvert de produits de corrosion sera décrit comme une strate NMM (cf. supra).

Détermination

La détermination de ces matériaux n'est pas facile. La structure du bois (Figure 6.13) ou des textiles est généralement plus aisée à déterminer que celle souvent très fine du cuir. Nous ne développerons pas cet aspect dans ce mémoire. Le code principal de ces strates est "POM".

La conservation de ces matériaux pseudomorphes s'effectue selon différents mécanismes qui dépendent de plusieurs facteurs :

- Les vitesses relatives de la dégradation du matériau organique et de la corrosion du métal ;
- Les propriétés toxiques éventuelles des sels métalliques produits par la corrosion du métal de l'objet.

Pour les textiles, C.Moulherat a proposé différents types de conservation (Tableau 6.8). Des codes secondaires peuvent être envisagés selon la structure de ces restes dépendante de leur mécanisme de conservation ; ils sont présentés à la dernière ligne du tableau.

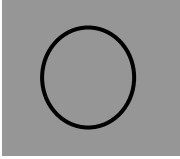
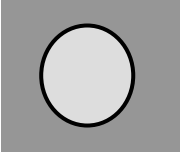


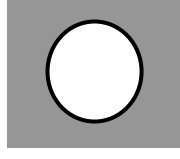
Minéralisation positive (pseudomorphe) <i>Positive mineralisation (pseudomorph)</i>	Minéralisation superficielle <i>Superficial mineralisation</i>	Minéralisation positive partielle <i>Incomplete positive mineralisation</i>	Minéralisation négative arrêtée <i>Interrupted negative mineralisation</i>	Minéralisation négative (empreinte) <i>Negative mineralisation</i>
Fibre pleine		Fibre partiellement pleine		Fibre creuse
couleur de la fibre identique à celle des produits de corrosion	couleur de la fibre différente de celle des produits de corrosion	couleur de la fibre identique à celle des produits de corrosion	couleur de la fibre différente de celle des produits de corrosion	
				
code : POM ,p	code : POM ,s	code : POM ,ip	code : POM ,in	code : POM ,n

Tableau 6.8 Types de minéralisation des fibres textiles pseudomorphes (d'après Moulherat, C. 2000).

Remarques

La description précise de ces restes organiques a déjà fait l'objet de nombreuses recherches et d'une littérature conséquente, voir à ce sujet : .

- Généraux : (Fischer, A. 1997) ;
- Bois : (Keepax, C. et Robson, M. 1978; Keepax, C.A. 1989) ;
- Textiles : (Janaway, R. 1983; Janaway, R.C. 1989), (Gillard, R.D. et al. 1994), (Moulherat, C. 2000).

D'autres structures pseudomorphes peuvent également se développer à partir de restes d'animaux, notamment les insectes. Il est fréquent de retrouver des pupes de mouches sur des objets enfouis dans des tombes (Figure 6.13). La pupa est une enveloppe que fabrique la larve et dans laquelle elle se transforme en insecte adulte (nymphe) : elle peut mesurer de 3 à 12 mm de long (de 5 ou 6 mm de long pour la mouche domestique *Musca domestica*) (Smith, K.G.V. 1986, p 46) . L'identification précise de ces pupes nécessite les compétences d'un spécialiste (Leclercq, M. 1978; Smith, K.G.V. 1986) : les informations sont très intéressantes notamment en ce qui concerne les circonstances de l'enfouissement dans le cas d'une tombe.

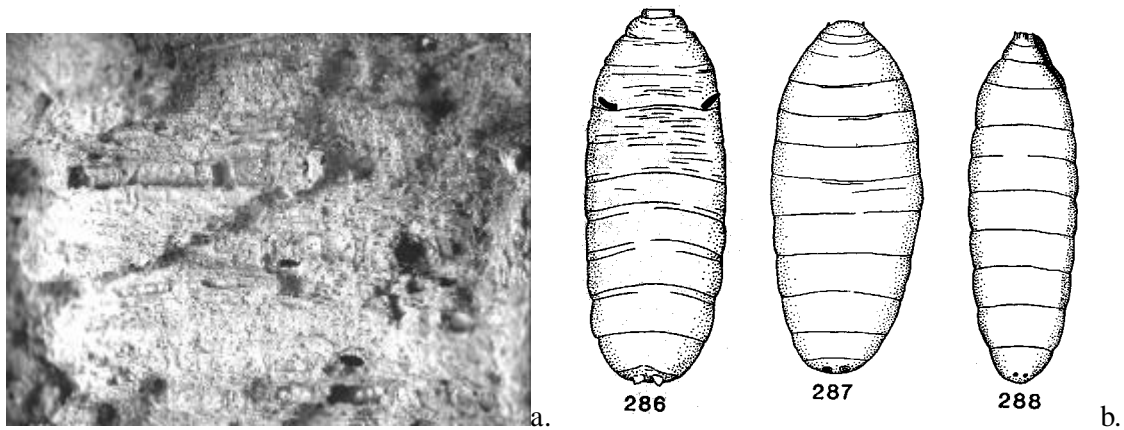


Figure 6.13 a. traces de bois minéralisé (minéralisation positive) sur un objet médiéval en fer du site de Saint-Denis (Photographie R.Bertholon avec l'autorisation de l'Unité d'Archéologie de Saint-Denis). b. Pupes de mouches, 287 : *Musca domestica* (Smith, K.G.V. 1986, p 131).

6.3.b Caractères intrinsèques des strates

Une strate sera décrite selon 2 familles de caractères :

1. Caractères intrinsèques (propres à la strate considérée). Ils se répartissent en quatre catégories :
 - La morphologie : forme, continuité, dimensions et épaisseur ;
 - La microstructure : organisation interne d'une strate, notamment la forme des agrégats cristallins ;
 - La texture : compacité (porosité), cohésion, dureté, densité, fissuration, faciès de cassure ;
 - La composition et les autres propriétés physiques ou chimiques : nature des produits de corrosion, des dépôts, des inclusions allogènes, mais aussi couleur, éclat, magnétisme, fluorescence, opacité aux rayons X.
2. Caractères relationnels dépendant des strates adjacentes.
 - Adhérence des strates entre elles ;
 - Profil de l'interface des strates ;
 - Aspect des interfaces entre strates.

Avant de poursuivre, il est important de rappeler les distinctions suivantes :

- la forme d'une strate, appelée ici morphologie ;
- la microstructure d'une strate c'est-à-dire l'organisation interne propre de la strate ;
- la structure de la corrosion, c'est-à-dire l'organisation des strates entre elles.

Par exemple une strate CP verte, composée de malachite, peut être qualifiée de couche continue (morphologie de la strate) et présenter une microstructure de bande.

Cette microstructure ne doit pas être confondue avec la structure de la corrosion qui désigne l'organisation de cette couche verte de malachite avec les autres strates dont les autres couches de corrosion.

Morphologie des strates

La description de la morphologie des différents types de strates (CP, S, D, M, CM, V, NMM, POM) (*strata morphology*) comprend trois caractères :

- la morphologie de base de la strate ;
- la continuité ou non de la strate ;
- les dimensions et l'épaisseur de la strate.

Nous définirons ensuite pour certains types de strates (CP, S, D, M) des morphologies particulières qui pourront préciser et remplacer la morphologie de base.

Morphologies de base

La morphologie de base (*basic morphology*) d'une strate peut être décrite par rapprochement avec une figure géométrique. Les descripteurs employés sont les descripteurs géométriques courants dont nous présentons une sélection (Tableau 6.9).

Nous ne proposerons pas un nombre défini de modalités pour ce référentiel.

Descripteurs primaires de la morphologie de base	Descripteurs secondaires
cubique (<i>cubic</i>)	
parallélépipédique (<i>parallelepipedal</i>)	droit /oblique
prismatique (<i>prismatic</i>)	à base triangulaire à base hexagonale à base rectangulaire (voir parallélépipédique)
conique (<i>cone-shaped</i>)	droit /oblique/ tronqué (ou tronconique)
cylindrique (<i>cylindrical</i>)	droit /oblique/ tronqué
pyramidal (<i>pyramidal</i>)	droit /oblique
sphérique (<i>spherical</i>)	
hémisphérique (<i>hemispherical</i>)	
en calotte sphérique (<i>spherical cap</i>)	
en secteur sphérique (<i>sector of a sphere</i>)	
ovoïde (<i>ovoid</i>)	
lenticulaire (<i>lens-shaped</i>)	
torique (anneau) (<i>torus or ring-shaped</i>)	

Tableau 6.9 Morphologies de base des strates.

Il est préférable de préciser la morphologie de la couche de corrosion selon 3 dimensions bien qu'elle ne soit parfois observée qu'en 2D lors d'une coupe transversale ou d'un sondage par abrasion (une couche de corrosion discontinue de forme lenticulaire vue en 2D peut être en forme de fuseau en 3D).

Ces descripteurs géométriques ne sont pas toujours bien adaptés à la description de strates de formes irrégulières, ou de forme spécifique ; c'est pourquoi l'on propose aussi la description de certaines morphologies particulières (cf. infra).

Dimensions, épaisseur

Les dimensions et l'épaisseur des strates sont mesurées ou évaluées.

Caractères	Descripteurs primaires	Définitions
Épaisseur de la strate (<i>strata thickness</i>) (caractère continu quantitatif)	Mesure (µm ou mm) Valeur moyenne Valeur minimale Valeur maximale	L'épaisseur de la strate.

Tableau 6.10 Épaisseur d'une strate.

Continuité et discontinuité

La continuité d'une strate est évaluée par rapport à la zone observée (Tableau 6.11). Comme tous les caractères sa pertinence dépend avant tout de la pertinence de la zone observée.

Descripteurs primaires	Définitions	Observations
Continue (<i>continuous</i>)	Strate ne présentant pas d'interruption (constituée d'un seul élément stratigraphique) sur la zone observée	Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : strates CP4, CM, M Etrier en fer (Figure 6.9) : strates CP3e, CP4i, Vi
Discontinue (<i>discontinuous</i>)	Strate présentant des interruptions sur la zone observée (constituée de un ou plusieurs éléments stratigraphiques)	Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : strates S, CP2, CP3
Dispersée (<i>scattered</i>)	Strate constituée de nombreux éléments stratigraphiques séparés les uns des autres et répartis sur la zone observée	Etrier en fer (Figure 6.9) : strates D1e, CP2e, voire CP1e ?
Isolée (<i>isolated</i>)	Strate constituée d'un ou plusieurs éléments stratigraphiques présentant un volume minoritaire sur la zone observée	Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : strate CP1, V Etrier en fer (Figure 6.9) : strates D2e, voire CP1e ?

Tableau 6.11. Continuité et discontinuité d'une strate.

Morphologies particulières

Nous proposons ci-dessous quelques définitions de termes déjà employés dans la description de morphologies particulières (*patterns*) de couches de corrosion (Tableau 6.12). Cette liste constitue un référentiel qui peut être complété par de nouvelles modalités. Il serait souhaitable d'employer un référentiel dont les modalités soient définies et limitées afin d'éviter un trop grand nombre de termes équivalents, mais cela nous semble prématuré.

Remarques

Le problème particulier des pustules nécessite quelques précisions. Ce terme recouvre plusieurs significations comme nous l'avons déjà vu dans la première partie de ce mémoire : les pustules décrites par D.A.Scott (Scott, D.A. 1994) et celles décrites par E.Formigli (*Schiftpocken*) (Formigli, E. 1975). La microstructure de ces deux types de pustules est très différente.

En fait un grand nombre de termes a déjà été proposé pour décrire un soulèvement circonscrit des couches de corrosion :

- Bubon (*bubo*) (Robbiola, L. 1990), bubons en coquille d'huîtres (*Oyster-shell spots*) (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 257) ;
- Excroissance (*excrecence*) , verrue (*wart, warty corrosion*) (Scott, D.A. 1994, p 7) ;
- Cratères (*pocks-marks*) (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 279) ;
- Cloques, (*blisters*) (Gettens, R.J. 1969), (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995) ;
- Poche (*pocket*) ;
- Pustule (*pustule*) (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995), (Scott, D.A. 1994) ;
- *Eruption* (Meeks, N. 1993b) ;
- Patelle (Robbiola, L. 1990).

Descripteurs primaires	Définitions	Type de strate	Synonymes de Observations
Croûte épaisse (<i>thick crust</i>)	Strate externe continue ou discontinue dont les faces ne sont pas parallèles, d'épaisseur pouvant être irrégulière	CP, S, D	
Croûte fine (<i>thin crust</i>)	Strate externe continue ou discontinue généralement fine, d'épaisseur régulière (à l'échelle de l'observation) et dont les faces apparaissent parallèles	CP, S, D	voire film
Concrétion (<i>concretion</i>)	Strate externe continue ou discontinue dont les faces ne sont pas parallèles, d'épaisseur pouvant être irrégulière, formée par un mécanisme d'accumulation successive distinct d'un mécanisme de corrosion	CP, D	
Film (<i>film</i>)	Strate externe ou interne continue ou discontinue fine, d'épaisseur régulière (à l'échelle de l'observation) et dont les faces apparaissent parallèles	CP, S, D	Pellicule (<i>coating</i>)
Couche (<i>layer</i>)	Strate interne continue ou discontinue.	CP, S, D, CM	
Voile (<i>cloud</i>)	Strate externe continue ou discontinue très fine laissant voir la strate sous-jacente	CP, S, D	
Veine (<i>veins or seams</i>)	Strate interne continue ou discontinue	CP, D, V	pour une strate vide V, on parlera de fissure
Strate filiforme (<i>whiskers</i>)	Strate en forme de filament ou de cheveux s'étendant sur la surface	CP, D	morphologie filamenteuse, buissonnante (<i>hairlike, bushlike</i>)
Gouttelette (<i>droplet</i>)	Strate le plus souvent externe dispersée ou isolée, en forme de gouttes	CP, D	"vésicule", bulle
Pustule (<i>pustule</i>)	Strate externe dispersée ou isolée de forme conique ou hémisphérique	CP	voir Remarques ci-dessous
Amas (<i>cluster</i>)	Strate interne ou externe, généralement épaisse, dispersée ou isolée de forme massive irrégulière		Ilôts, agglomérat, grappe, touffe cohésion faible
Nodule (<i>nodule</i>)	Strate interne ou externe, généralement épaisse, dispersée ou isolée de forme pseudo-géométrique massive	CP, S, D, M, CM	Ilôts cohésion bonne, dureté variable
Cratère (<i>crater</i>)	ne désigne pas une strate mais une forme particulière à la surface d'une strate de métal en forme de cavité plus large que profonde	M, CM	
Piqûre (<i>pit</i>)	ne désigne pas une strate mais une forme particulière à la surface d'une strate de métal en forme de cavité plus profonde que large	M, CM	

Tableau 6.12 Morphologies particulières des strates.

D.A.Scott a proposé pour une pustule un certain nombre de caractères (Scott, D.A. 1994) :

- Isolé (*isolated*) ou juxtaposé ;
- Description des bords/contours : abrupt ou progressif, fissuré ou non (*stepwise appearance*) ;
- Description du fond : plat, conique, en cuvette ;
- Profondeur ou hauteur ;
- Description de la forme : hémisphérique, plate, en cuvette, ombiliqué (dépression au centre du relief).

Une pustule de corrosion peut être considérée comme une strate (de type CP) ou être décomposée en plusieurs strates CP selon les besoins de la description. Cette couche de corrosion possède également une microstructure.

Lorsque les couches se détachent d'un bubon, elles forment une écaille (*scale*).

Les strates de morphologie filiforme peuvent être simples ou organisées sous la forme de buisson. Elles sont parfois constituées d'un seul cristal de produits de corrosion. Cette morphologie se rencontre dans le cas de corrosion sous films de vernis ou de cires ou à la suite d'une corrosion en immersion (cas d'objets de fouilles sous-marines ou d'objets ayant subi un traitement chimique par immersion).

Le terme de "tache" (*patch*) désigne une zone présentant une variation d'un caractère (souvent la couleur) au sein d'une même strate et ne sera pas employé pour désigner la morphologie d'une strate.

Microstructure des strates

Définition

La microstructure (*strata microstructure*) désigne l'organisation interne d'une strate.

Selon les types de strates, la microstructure sera très différente :

- Couches de corrosion (CP) et dépôts (D) : la microstructure de la strate dépend principalement de la structure amorphe ou cristalline des minéraux ou produits de corrosion constitutifs ;
- Sédiments (S) : la microstructure de la strate correspond à la structure du sol ou de la roche ;
- Métal (M) : la microstructure de la strate correspond à la structure métallurgique ;
- Métal corrodé (CM) : la microstructure de la strate correspond d'une part à la structure métallurgique et d'autre part à la structure de la corrosion interne (corrosion intergranulaire, interdendritique, etc.) ;
- Vide (V) : ces strates ne possèdent pas de microstructure ;
- Matériaux non-métalliques (NMM) et pseudomorphes de matériaux organiques (POM) : la microstructure de la strate correspond à la structure du matériau ou du pseudomorphe.

La description de la microstructure des strates de type S, M, NMM et POM ne sera pas développée dans ce mémoire. Cette description peut être basée sur les ouvrages spécialisés notamment pour les strates S (Baize, D. et Jabiol, B. 1995) et les strates M (Scott, D.A. 1986). La description de la microstructure des strates CM sera développée dans la partie sur les structures de corrosion.

Nous nous attacherons à décrire la microstructure des strates de type CP (couches de corrosion) et D (dépôts). Par définition ces strates sont constituées majoritairement de produits de corrosion (strates CP) ou de minéraux non issus de la corrosion du métal (strates D).

Tant les produits de corrosion que les minéraux peuvent être de nature amorphe ou présenter une structure cristalline. Les strates CP et D sont généralement formés de multiples cristaux rassemblés sous forme d'agrégats. La description des agrégats cristallins des produits de corrosion ou des minéraux est donc une partie importante de la description de la microstructure.

Par exemple une couche de corrosion continue, verte, composée de malachite est formée d'un agrégat de très nombreux cristaux de malachite. Cet agrégat peut présenter une microstructure de bande. Cette microstructure de bande ne doit pas être confondue avec la structure de la corrosion qui désigne l'organisation de cette couche verte de malachite avec les autres strates dont les autres couches de corrosion.

La notion de strate est plus vaste que celle de produits de corrosion ou de minéraux et une même strate peut contenir plusieurs couches de produits de corrosion différents comme nous l'avons vu dans l'exemple de la goutte de bronze (Figure 6.6, c.). Ces multiples couches de corrosion peuvent être rassemblées dans une même strate au lieu de considérer chaque couche comme une strate différente. L'organisation interne de cette strate sera alors qualifiée de microstructure de bandes alternées (*alternated banded structure*).

Un autre exemple est donné par D.A.Scott qui rapporte un cas de microstructure hexagonale d'une couche de cuprite (*hexagonal network structure*). Cette microstructure de surface de la couche était due à la présence de restes de l'eutectoïde qui n'avait pas été corrodé contrairement à la phase alpha. Il s'agissait d'un bronze coulé (environ 7% Sn) ne présentant pas de structure dendritique en raison d'un recuit postérieur causé probablement par une surcoulée pour un assemblage (casting-on). L'eutectoïde s'est formé en dessinant un réseau au sein d'une matrice alpha. La corrosion préférentielle de la phase alpha en surface a laissé des traces en forme de réseau à la surface. (Scott, D.A. 1994, p 8).

La microstructure peut être visible tant en surface de la strate qu'au sein de la strate. La microstructure est observable en surface lorsque la strate est externe ou qu'elle est adjacente à un vide (strate V).

Nous présenterons tout d'abord quelques types de microstructures puis nous développerons la microstructure des agrégats cristallins.

Types de microstructure

Les strates peuvent présenter plusieurs types de microstructure dont quelques exemples sont indiqués ci-dessous (Tableau 6.13). Cette liste n'est pas limitative et d'autres types de microstructure peuvent être définis.

Lors de la description de la microstructure, il est indispensable de préciser l'échelle de l'observation macroscopique ou microscopique et indiquer si possible le grossissement.

Une microstructure peut être décrite selon un type particulier (en réseau hexagonal) et selon le faciès des agrégats cristallins.

Les microstructures pseudomorphes ne sont pas rares et requièrent une attention particulière. Le pseudomorphisme est un phénomène général de transformation de la matière qui s'accompagne d'une conservation totale ou partielle d'une organisation ou d'une structure.

Ce phénomène peut intervenir sur différentes matières et à différentes échelles. A l'échelle microscopique, il peut s'agir de la transformation du métal en produits de corrosion qui conservent certaines caractéristiques de forme de la structure d'origine du métal (structure dendritique des bronzes ou la structure des grains de ferrite, ou la conservation du réseau de graphite des fontes). Le cas de pseudomorphisme de la structure dendritique est très courant dans le cas des bronzes coulés (*dendritic pseudomorphosis*), (Scott, D.A. 1994, p 6).

La microstructure métallurgique pseudomorphe est discernable au sein des produits de corrosion lors d'un examen microscopique. Ce type de structure peut être vue à un grossissement faible (10 à 40x) lorsque la structure métallique d'origine présente des grains ou des dendrites de grandes dimensions.

Ce peut être également la transformation de produits de corrosion en d'autres produits de corrosion qui respectent la forme cristalline et l'organisation des produits de corrosion initiaux. Un minéral peut en remplacer un autre en conservant la forme extérieure ; c'est une "pseudomorphose" : par exemple, un octaèdre de cuprite Cu_2O (pl. III) peut se transformer plus ou moins complètement en malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; la pyrite FeS_2 peut se transformer en goéthite $\text{FeO}(\text{OH})$. Des produits de corrosion peuvent être pseudomorphes lorsqu'ils conservent la structure d'autres produits de corrosion.

De même que pour les minéraux (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986, p 19), on peut distinguer la périmorphose dans laquelle le produit de corrosion d'origine a été recouvert par un produit de corrosion d'une autre composition, et la paramorphose dans laquelle le produit de corrosion conserve sa forme et sa composition chimique mais change de structure interne.

La notion de coefficient d'expansion par rapport au métal ou de volume molaire relatif RMV (*Relative molar volume, RMV*) indique quel est l'accroissement de volume suite à la transformation du métal en produits de corrosion (Scott, D.A. 1997, p95). La valeur de ce coefficient détermine en partie les possibilités de pseudomorphisme.

"RMV" est le rapport entre deux rapports :

- le rapport du poids moléculaire du produit de corrosion ou "MW" sur la densité du produit de corrosion d_{cp} ;
- le rapport du poids atomique de l'élément "AW" sur la densité du métal d_m , que multiplie le nombre d'atomes métalliques du produit de corrosion "n".

$$RMV = (MW/d_{cp}) / (n \times (AW/d_m))$$

Un RMV faible comme ceux de la cuprite (1.65) ou de la ténorite (1.75) sont favorables à un pseudomorphisme des couches. Alors que les RMV des produits de corrosion du fer sont généralement plus importants. Mais, il convient de prendre également en compte l'élimination partielle par diffusion des ions métalliques dans les mécanismes de pseudomorphose.

Descripteurs primaires	Définitions	Remarques
Aucune microstructure visible	Pas de microstructure repérable. Le matériau peut être amorphe, on examinera alors le faciès des cassures	Ne pas confondre avec un faciès d'agrégat cristallin massif
Microstructure cristalline	Présence d'un faciès d'agrégats cristallins	Pour la description des agrégats : voir Tableau 6.17
Microstructure de bandes alternées (<i>alternating bands microstructure</i>)	Présence de plusieurs couches successives de produits de corrosion de composition différentes présentant une alternance régulière	voir Figure 6.6
Microstructure en réseau hexagonal (<i>hexagonal network microstructure</i>)	Répartition en forme de réseau hexagonal d'une strate	Autre terme : relief en nid d'abeilles
Microstructure dendritique pseudomorphe (<i>pseudomorphs of dendritic microstructure</i>)	Microstructure formée par un remplacement sélectif des zones dendritique et interdendritique. Forme révélée par la présence de zones dans une strate de couche de corrosion correspondant à la structure dendritique du métal d'origine.	Courant dans le faciès de corrosion des bronzes coulés.
Microstructure granulaire pseudomorphe (<i>pseudomorphs of granular microstructure</i>)	Microstructure formée par un remplacement sélectif des grains et des joints de grains . Forme révélée par la présence de zones dans une strate de couche de corrosion correspondant à la structure granulaire du métal d'origine.	
Microstructure pseudomorphe d'organismes marins (<i>pseudomorphs of marine organisms microstructure</i>)	Microstructure formée par le remplacement des constituants minéraux des parties dures (coquilles) des organismes marins par des produits de corrosion.	Courant dans le faciès de corrosion du fer forgé et de la fonte en milieu marin.

Tableau 6.13 Microstructures des strates de couche de corrosion.

Nous recommandons de n'employer les termes de microstructure fantôme (*ghost microstructure*) ou de microstructure fossile (*fossil structure*) que pour désigner le phénomène général de pseudomorphose en raison de la confusion entre plusieurs types de microstructure pseudomorphe, et de désigner précisément le type de pseudomorphose rencontré (même remarque pour la microstructure métallurgique pseudomorphe (*pseudomorphs of metallic structure*)).

Microstructure des agrégats cristallins

En vue de décrire les agrégats cristallins, il est important de rappeler la différence entre un cristal (un individu cristallin) et un agrégat cristallin qui est une association de plusieurs cristaux de même nature.

Un cristal présente des formes géométriques ; elles correspondent aux divers plans cristallins organisés suivant la maille cristalline, c'est-à-dire suivant l'arrangement régulier des atomes. Ainsi un cristal peut apparaître transparent (incolore ou non) alors qu'un agrégat apparaîtra translucide ou opaque. Les faces des agrégats ne présentent pas nécessairement des plans ordonnés suivant des directions particulières.

Les caractères et les descripteurs seront donc différents selon qu'il s'agit d'un cristal ou d'un agrégat.

La forme (faciès du cristal) que prend un cristal est d'une grande importance pour son identification ; c'est l'habitus du cristal (*crystal habit*). Dans notre cas, les dépôts ou produits de corrosion contiennent rarement des cristaux observables à l'œil nu. Ce que l'on observe le plus souvent sont des agrégats de cristaux ; aussi on portera une attention particulière à la forme des agrégats (faciès des agrégats). La description des cristaux et agrégats est extraite des ouvrages suivants (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986; Svenek, J. 1987; Hebert, R. 1998; Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999). Nous rappelons quelques caractéristiques des cristaux avant de présenter les microstructures des agrégats cristallins.

Faciès cristallin

En raison de leur condition de formation (cristaux inclus) ou de leur trop petite taille, il est généralement impossible de reconnaître le faciès cristallin (habitus) des dépôts ou des produits de corrosion à l'échelle macroscopique.

Cependant, des cristaux en excroissance sont parfois visibles à l'œil nu ou à faible grossissement sur la surface corrodée ou à l'intérieur de cavités situées dans les couches de corrosion (géode). Dans ce cas et pour un œil exercé, la forme cristalline est parfois suffisante pour reconnaître un minéral cristallisé macroscopiquement (quartz, calcite, etc.) car il existe pour la plupart des espèces un faciès cristallin qui est prédominant. Mais ceci reste un exercice difficile car les cristaux sont souvent déformés (cristaux xénomorphes) ; ce sont des cristaux imparfaits dont les faces peuvent être striées, hérissées de pointes ou s'être développées très différemment les unes des autres, ce qui peut faire penser à une symétrie fausse.

Dans le cas de cristaux en excroissance ou libre, on distinguera d'après leur forme générale (Tableau 6.14 Descripteurs des faciès cristallins), les cristaux :

- Isométrique: les dimensions des cristaux sont sensiblement égales suivant les trois directions de l'espace (galène, blende, magnétite...) ;
- Tabulaire: les cristaux sont développés suivant deux directions; en fonction de l'épaisseur, on distingue les faciès aplatis ou en tablette (barytine), foliacés ou en feuillets (wulfénite), micacés ou en écaille (mica, autunite), etc. ;
- Allongé: les cristaux sont développés suivant une seule direction; en fonction du rapport longueur/diamètre, on a des faciès prismatiques (en forme de prisme : quartz, stibine), colonnaire (en forme de colonne : manganite, tourmaline), aciculaire (en forme d'aiguille : scolécite, millérite), capillaire (en forme de fibre : amiante).

Il existe aussi de nombreux faciès intermédiaires: lamellaire, c'est-à-dire aplati et allongé (disthène, gypse); en tonnelet (corindon); lenticulaire (gypse), etc, que l'on ne détaillera pas ici. Il ne nous semble pas utile de détailler davantage la description des cristaux vu les conditions défavorables de leur observation et les compétences spécifiques nécessaires à une description précise.

L'extrémité des cristaux peut être décrite :

- Plate (*flat*) ;
- En coin (*wedge-shaped*) ;
- En pointe (*pointed*).

La taille des cristaux : fine (*fine or fine grained*), grossière (*coarse*).

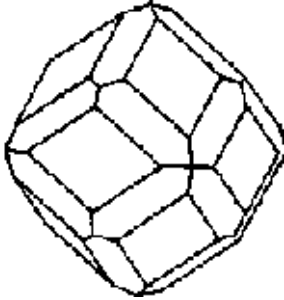


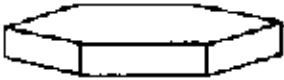

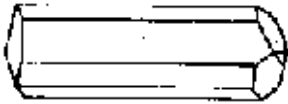


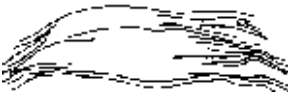
Descripteurs primaires	Définition	Schémas, photos	Observations
<p>Isométrique (<i>isometric</i>)</p> 	<p>cristaux développés de manière sensiblement égale suivant les trois directions de l'espace (cubique, tétraèdre, octaèdre)</p>	 <p>a.</p>  <p>b.</p>	<p>Exemples : cuprite, galène, Légendes: a. Cuprite (naturel) ; b. Cuprite sur du laiton, milieu marin (MEB, l=2,5mm) (MacLeod, I.D. 1991)</p>
<p>Tabulaire (<i>tabular</i>)</p> 	<p>cristaux développés suivant deux directions avec une face large et plate : en tablette, en disque, en feuillet ou en écaille</p>	 <p>a.</p>	<p>Généralement associés en agrégats foliacés ou micacés Légende : a. Cassitérite sur une cuillère en alliage d'étain, milieu marin (MEB, l=0.22mm) (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995)</p>
<p>Prismatique (<i>prismatic</i>)</p> 	<p>Cristal allongé en forme de prisme</p>		<p>Exemple : malachite.</p>
<p>Colonnaire (<i>columnlike</i>)</p>	<p>Cristal allongé en forme de colonne, de tonnelet</p>	 <p>a.</p>	<p>Légende : a. Vivianite (naturel)</p>
<p>Aciculaire (<i>acicular</i>)</p> 	<p>Cristal allongé en forme d'aiguille, rectiligne</p>		<p>Malachite</p>
<p>Capillaire (<i>capillary</i>)</p> 	<p>Cristal allongé en forme de cheveux, courbe en raison de leur souplesse (syn. Filiforme, <i>filiform</i>)</p>		<p>Généralement associé en agrégats fibreux (en fibre)</p>

Tableau 6.14 Descripteurs des faciès cristallins (illustrations d'après (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986)).

Selon leur formation, les cristaux seront qualifiés de "inclus", "en excroissance" ou "libres (voir Tableau 6.15).

Descripteurs	Définitions	Observations
Inclus	Développés dans le sédiment ou englobés dans la gangue qui les entoure	Cristaux complètement enfermés dans un milieu solide. Cas le plus fréquent dans les objets métalliques archéologiques
En excroissance	Développés dans un espace libre à partir à la surface d'une gangue solide ou dans des cavités, fissures et géodes	Courant à la surface des objets métalliques archéologiques ou dans certaines cavités ou fissures
Libres	Développés dans un espace libre sans attache avec une gangue	Très rare sur les objets métalliques archéologiques. Des cristaux de cuivre réduit ou de cuprite peuvent se retrouver dans des cratères de corrosion

Tableau 6.15. Qualification des cristaux selon leur milieu environnant.

Selon que les cristaux présentent des facettes plus ou moins bien formées ou aucune facette, ils seront qualifiés de parfait, subparfait, imparfait (Tableau 6.16).

Descripteurs	Définitions	Observations
Parfait (<i>euhedral</i>)	Cristal présentant des facettes bien développées	Voir (Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 17)
Subparfait (<i>subhedral</i>)	Cristal présentant des facettes peu développées	
Imparfait (<i>anhedral</i>)	Cristal ne présentant pas de facettes	

Tableau 6.16 Qualification des cristaux selon la présence de facettes caractéristiques.

La distinction entre cristaux automorphes et xénomorphes est plus délicate. En minéralogie ou en pétrographie, cette distinction rend compte des conditions de formation du cristal.

Dans des roches magmatiques ou métamorphiques, les minéraux qui cristallisent en premier dans une masse encore liquide ou meuble peuvent prendre une forme propre appelée automorphe (ou idiomorphe) ; les cristaux présentent alors des faces caractéristiques parfaites et complètes (Hebert, R. 1998, p 31). Les minéraux qui cristallisent par la suite doivent investir les cavités laissées libres entre les cristaux automorphes ; les cristaux peuvent ne présenter que quelques faces caractéristiques (subautomorphes ou hypidiomorphes) ou ne pas présenter de faces caractéristiques. Dans ce dernier cas, leur forme est qualifiée de xénomorphe.

Dans certains cas, on pourra distinguer des minéraux automorphes, capables de développer leur forme cristalline en luttant contre ceux qui les entourent (l'akaganéite par exemple qui provoquent des contraintes dans les couches supérieures et conduit à leur fissuration), et des minéraux xénomorphes qui se développent dans les espaces restés libres (la nantokite ou la paratacamite qui remplissent les zones laissées vides dans la corrosion).

La distinction entre cristaux automorphes et xénomorphes est difficile dans le cas des dépôts ou des produits de corrosion. Elle nécessite de pouvoir observer les cristaux qui sont généralement très petits (microscopiques) et également de reconnaître les formes cristallines pour identifier le cristal ; ce qui

exige de solides connaissances de minéralogie. Elle est néanmoins très intéressante puisqu'elle permet de préciser certaines conditions de formation des produits de corrosion.

Faciès des agrégats cristallins

Les cristaux apparaissent le plus souvent associés en agrégats cristallins de formes variées. On distinguera premièrement deux types d'agrégats selon que les cristaux sont en excroissance et donc relativement distincts les uns des autres ou au contraire inclus et alors intimement associés. C'est ce dernier cas que l'on rencontrera le plus souvent (Tableau 6.17).

La description proposée suit une progression de la présence visible d'une cristallisation vers l'absence d'organisation cristalline visible (toujours à l'échelle de l'observation). Il s'agit d'une liste simplifiée ne prenant pas en compte certaines configurations très rarement présentes sur les dépôts ou les produits de corrosion des objets archéologiques.

Lorsque les cristaux sont en excroissance et donc distincts les uns des autres, ils peuvent tapisser une surface de différentes manières : druse (agrégats de petits cristaux formés sur une base commune et recouvrant une surface ou une portion de surface, *drusy aggregate*), géode (agrégats de petits cristaux tapissant une cavité, *geode*), agrégats rayonnant (*radiated*) ou encore agrégat dendritique (rare sur les produits de corrosion, *dendritic aggregate*).

Mais dans la plupart des cas les cristaux sont inclus. Ils ne sont pas distincts les uns des autres dans les agrégats où ils sont intimement associés. L'on ne distingue parfois plus les cristaux individuellement mais leur ensemble. Les agrégats sont classés en différents types selon leur forme extérieure ou l'agencement intérieur des cristaux.

Lorsque l'agencement des cristaux est visible, les agrégats peuvent être : lamellaire (*lamellar*), foliacé (*foliated*), fibreux (*fibrous*), fibroradié (*stellated*), concentrique (*concentric*), en bandes (*banded*). Si l'on distingue les grains de cristaux (présence de multiples facettes) l'agrégat est qualifié de grenu.


Selon sa forme extérieure, l'agrégat peut être qualifié de : globulaire (*globular*), botryoïdal (*botryoidal*), réniforme (*reniform*), stalactiforme (*stalactiform*).








Enfin si aucune organisation cristalline ordonnée n'est visible et qu'aucune forme extérieure n'est remarquable, l'agrégat est compact (ou massif, *massive*) s'il présente une bonne cohésion ou pulvérulent (*powderish*) si la cohésion est faible.


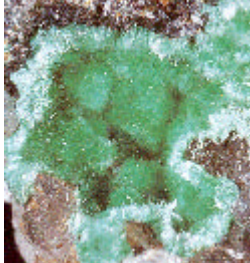
Un agrégat peut ainsi présenter plusieurs caractères décrivant sa forme extérieure (*appearance*) et son agencement intérieur : agrégat réniforme concentrique, etc. Par exemple, la malachite peut être qualifiée de fibreuse ayant une forme botryoidale (Scott, D.A. 1994, p 6).

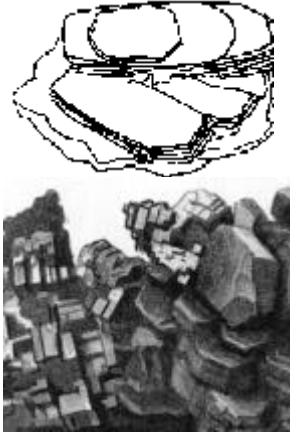
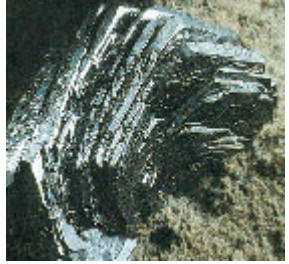
De même que pour la couleur, le faciès cristallin ne permet pas une identification précise et sûre des produits de corrosion, même pour une personne possédant de solides connaissances en minéralogie (Fabrizi, M. et Scott, D. 1987).

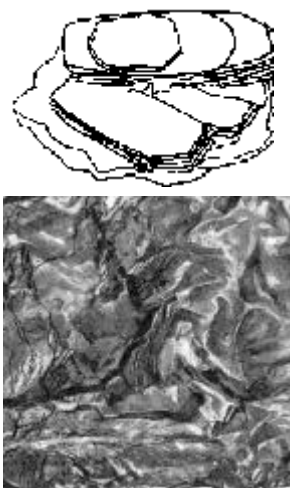
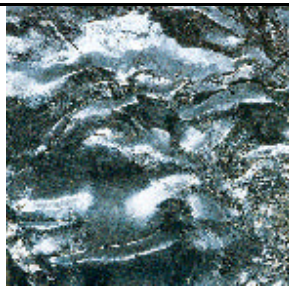
En effet, les produits de corrosion sont souvent mélangés et leur croissance en est modifiée. Ils peuvent fréquemment être pseudomorphes, c'est à dire avoir adopté un faciès cristallin d'un autre composé qu'ils ont remplacé. De plus un même composé a parfois de nombreuses formes cristallines, ou au contraire peut ne pas être cristallisé.




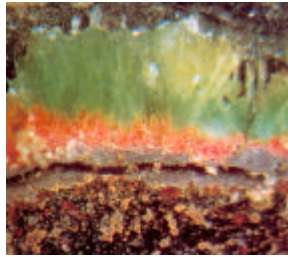
Descripteurs primaires	Définition	Exemple	Observations
Dendritique (<i>dendritic</i>) 	Formé de cristaux en excroissance, assemblés en forme de dendrites (en forme de fougère, d'arborescences)		(très rare sur les objets archéologiques, ne pas confondre avec une structure dendritique fantôme dont les conditions de formation diffèrent)



Descripteurs primaires	Définition	Exemple	Observations
Druse (<i>drusy aggregate</i>)   Stibine (naturel)	Agréat formé de cristaux en excroissance tapissant une surface (druse de cristaux)  azurite (naturel)  sidérite (naturel)	 Langite (hydroxysulfate de cuivre naturel)  atacamite (naturel)	Les cristaux n'ont pas la même direction. Si les cristaux tapissent une cavité, on parle de géode. Les cristaux peuvent isométriques, tabulaires ou allongés, être parallèles, rayonnants ou irréguliers.  Botallackite sur un bois imprégné de sels de cuivre, épave du Day Down (MEB, l=250µm) (MacLeod, I.D. 1991)


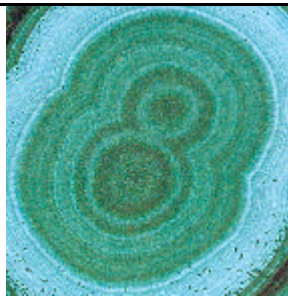
Géode (<i>geode</i>) 	Agréat formé de cristaux en excroissance tapissant une cavité (géode de cristaux)	 brochantite (naturel)	Présent au sein des couches de corrosion des objets archéologiques
---	---	---	--

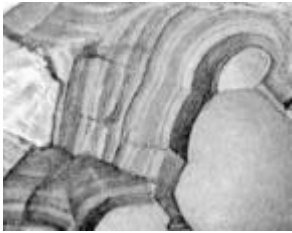
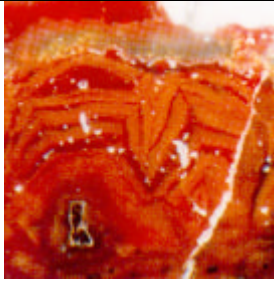
<p>Lamellaire (<i>lamellar</i>)</p>  <p>chalcocite (naturel)</p>	<p>Formé de cristaux inclus tabulaires en forme de plaquettes superposées et adhérentes les unes aux autres</p>	 <p>hématite (naturel)</p>	<p>L'épaisseur des cristaux est variable : de fines lamelles à des plaquettes.</p> <p>Termes proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • En lamelle • En tablettes
---	---	--	---

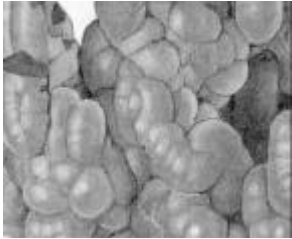

Descripteurs primaires	Définition	Exemple	Observations
<p>Foliacée (<i>foliated</i>)</p>  <p>spécularite (naturel)</p>	<p>Formé de cristaux inclus tabulaires en forme de plaquettes ou de feuillets superposés facilement séparables</p>	 <p>spécularite (variété d'hématite, naturel)</p>	<p>Termes proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • En écaille • Micacé (pour des cristaux tabulaires très fins se séparant facilement) • En pelure d'oignon, pour indiquer un délitage. <p>Cas d'objets en fer abandonnés sans contact avec le sédiment.</p>



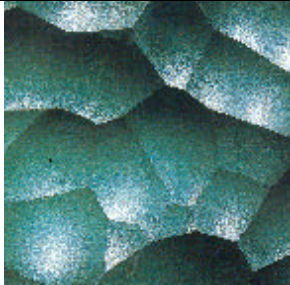
<p>Fibreuse (<i>fibrous</i>)</p>  <p>Argent natif (naturel)</p>  <p>orpiment (naturel)</p>	<p>Formé de cristaux inclus allongés, capillaires, parallèles entre eux. Ils peuvent être recourbés.</p>	 <p>malachite (bronze d'époque romaine, en surface)</p>  <p>malachite (bronze chinois, coupe x132) (Chase, W.T. 1991, p 102)</p>	<p>Formation de sels métalliques à travers le sédiment agissant comme un "tamis" agrégats en gerbe (<i>sheaf-like form aggregates</i>) Aspect soyeux (<i>silky</i>) lorsque les cristaux sont agrégés en nappe</p>
--	--	--	--



<p>Fibroradiée (<i>stellated</i>)</p>  <p>marcassite (naturel)</p>	<p>Formé de cristaux inclus allongés aciculaires ou capillaires rayonnants</p>	 <p>Goethite (naturel)</p>	
---	--	---	--

Descripteurs primaires	Définition	Exemple	Observations
<p>Concentrique (<i>concentric</i>)</p>  <p>chalcédoine (naturel)</p>	<p>Formé de couches plus ou moins sphériques superposées les unes aux autres autour d'un centre</p>	 <p>Malachite (naturel, section polie)</p>	<p>Très rare sur les objets archéologiques, il s'agit le plus souvent d'agrégats en bandes</p>


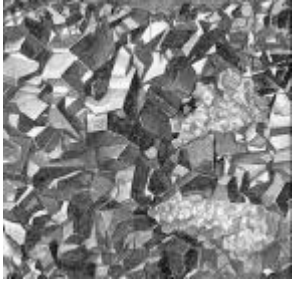
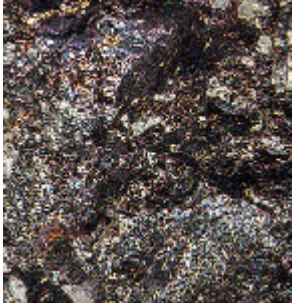

<p>En bandes (<i>banded</i>)</p>  <p>malachite (naturel)</p>	<p>Formé de couches superposées les unes aux autres</p>	 <p>cuprite (bronze de l'Age du bronze)</p>	<p>Malachite, Cuprite</p> <p>Termes proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zonation, zonage.
---	---	---	---




<p>Botryoïdale (<i>botryoidal</i>)</p>  <p>chalcédoine (naturel)</p>	<p>De forme sphérique constituant des groupes de cristaux à la manière d'une grappe de raisin</p>	 <p>limonite (naturel)</p>	<p>Il se distingue de l'agrégat globulaire par l'agglomération de sphère et de l'agrégat réniforme par la présence de sphère ou d'hémisphère</p>
---	---	--	--

<p>Réniforme (<i>reniform</i>)</p> 	<p>Dont la surface présente des mamelons comme un rognon</p>  <p>hématite (naturel)</p>	 <p>pseudomalachite (naturel)</p>	<p>Malachite, hématite.</p> <p>Termes proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • concrétions en rognon, • en mamelon (<i>mammillary</i>), • ovoïde
--	--	--	---

Descripteurs primaires	Définition	Exemple	Observations
<p>Stalactiforme (<i>stalactiform</i>)</p> 	<p>En forme de stalactite ou de stalagmite</p>  <p>limonite (naturel)</p>		<p>Termes proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • en goutte; • en colonne.

<p>Globulaire (<i>globular</i>)</p>  <p>préhnite (naturel)</p>	<p>De forme sphérique ou hémisphérique.</p> <p>La structure cristalline interne peut être rayonnante ou fibroradiée.</p> <p>Lorsque les cristaux globulaires se superposent, l'agrégat devient réniforme ou botryoïdal.</p>	  <p>malachite (bronze d'époque romaine)</p>	<p>Termes proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Globuleux ; • oolithique (utilisé pour des cristaux ressemblant à des œufs de poissons, <i>oolitic</i>) ; • pisolitique (utilisé pour des cristaux de taille plus importante comme un petit pois, <i>pisolitic</i>).
---	---	--	--

<p>Grenue (<i>granular</i>)</p> 	<p>Matière compacte présentant des facettes de cristaux inclus à la surface.</p> 	 <p>Covelline (naturel)</p>  <p>Embolite (Ag(Cl,Br) sur argent, épave du Batavia (MEB, l=250µm) (MacLeod, I.D. 1991)</p>	<p>Termes proches : granulaire, sugary-looking (comparaison avec les cristaux de sucre).</p>
--	---	--	--

Descripteurs primaires	Définition	Exemple	Observations
<p>Massive (<i>massive</i>)</p>  <p>chalcopyrite (naturel)</p>	<p>Matière compacte sans organisation cristalline visible</p>  <p>delvauxite (naturel)</p>	 <p>hydroxydes de fer (fer médiéval)</p>	<p>Cas le plus courant des couches de corrosion.</p> <p>Terme proche : compact</p>



Pulvérulente (<i>powderish</i>)  soufre (naturel)	Matière de faible à très faible cohésion ressemblant à de la poudre	 atacamite (bronze) médiéval	Termes proches : terreux, inflorescences
---	--	--	---

Tableau 6.17 Microstructure cristalline des strates et descripteurs des agrégats cristallins. Lles photographies sont extraites de (Robbiola, L. et al. 1998; Bertholon, R. et Beal, C. 1999), (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986). Les dessins sont extraits de (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986), (Svenek, J. 1987).

Couleur et caractères liés aux interactions rayonnements/matériaux

Brillance, couleur et transparence sont tous des phénomènes dépendant de la manière dont la lumière va interagir avec la matière. Ces phénomènes vont déterminer l'apparence optique d'une matière.

- Brillance et matité dépendent de la réflexion spéculaire ou diffuse de la lumière ;
- La couleur dépend de l'absorption de la lumière ;
- Opacité, translucidité et transparence dépendent de la transmission de la lumière.

Brillance et matité

La brillance et la matité ne sont donc pas une propriété intrinsèque des matériaux mais une caractéristique de leur état de surface (voir Annexe B et Tableau 6.18). Nous pouvons alors relier ces propriétés à la rugosité de la surface. Cette caractérisation est significative dans les cas suivants :

- Lorsque la surface n'a pas été modifiée par un traitement mécanique ;
- Dans le cas d'un clivage (cassure transversale d'une strate, séparation de deux strates).

La brillance de la surface d'une strate CP peut attester de la formation des produits de corrosion à l'air libre. La brillance peut donner également une indication sur la faible rugosité de la surface comme dans le cas de certains faciès de corrosion (patine). Une surface rugueuse (grenue) peut apparaître brillante sur les reliefs ; ceci indique une surface lisse de ces reliefs.

Une interface apparaissant brillante après un clivage révèle une faible rugosité et donc la formation du clivage selon un plan particulier.

Descripteurs primaires	Définition	Remarques
Brillante (<i>shiny</i>)	La lumière est réfléchie de manière ponctuelle soit sur une surface lisse, soit sur les reliefs visibles d'une surface rugueuse	Le terme bright est réservé à la description de la couleur (vive)
Satinée (satin-finish)	La lumière est réfléchie mais les contours de la tache lumineuse ne sont pas nets	
Matte (<i>matt, dull</i>)	Aucune tache lumineuse n'est observable	

Tableau 6.18 Brillance et matité.

Éclat

Contrairement à la brillance ou la matité qui dépendent de l'état de surface, l'éclat (*lustre, shining*) est une propriété intrinsèque du matériau qui nécessite pour être évaluée une surface correspondant aux plans de formation ou de clivage des cristaux. L'éclat est une description de la réflectance de la

surface d'un minéral (Hebert, R. 1998, p 33) ; c'est-à-dire de la diffusion ou de la réflexion de la lumière sur la surface des plans de formation (faces des cristaux) ou de fracture (plans de clivage) lorsqu'ils existent (Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 259). Pour des matériaux cristallins, comme les produits de corrosion ou les minéraux, l'éclat est observable sur la surface de formation ou sur les fractures.

Dans le cas d'agrégats, la taille des cristaux modifie l'éclat ; l'éclat est donc aussi lié à l'échelle de l'observation macroscopique ou microscopique. L'éclat peut devenir terreux comme dans le cas de la magnétite on l'on ne constate généralement pas d'éclat remarquable sur les produits de corrosion en raison de sa formation en agrégat de petits cristaux dont la surface est rugueuse.

Lors de la description, on emploiera les descripteurs développés par les minéralogistes avec de légères modifications (Tableau 6.19).

La première distinction se situe entre éclat métallique (ou submétallique) et éclat non-métallique. Ces deux types d'éclat proviennent de différents types de liaison atomique (métallique, et ionique ou covalente) (Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 266). Sur un matériau présentant un éclat métallique, la lumière incidente est absorbée et immédiatement réémise dans le visible, ce qui confère un grand éclat. Alors qu'un éclat non-métallique est caractérisé par une plus grande absorption de la lumière incidente. En réalité, il n'y a pas de séparation nette entre les types d'éclat, et on pourra employer le terme de submétallique pour les cas intermédiaires.

Descripteurs primaires	Définitions	Observations
Métallique (<i>metallic</i>)	Présente une grande luminance même si l'on fait varier l'angle de vision	Voir métaux, et quelques minéraux de sulfures (pyrite, galène) On considère que l'éclat métallique reste perceptible lorsque l'épaisseur des produits de corrosion ne dépasse pas 1/10 de micron
Submétallique (<i>submetallic</i>)	Présente des zones de plus ou moins grande luminance même si l'on fait varier l'angle de vision	Les sulfures en tant que produits de corrosion constituent des agrégats de cristaux de petites tailles ; l'éclat de l'agrégat peut être qualifié de submétallique, de même pour certaines couches de corrosion grises des alliages base-cuivre. Les minéraux d'oxydes peuvent avoir un éclat submétallique ; ceci n'est généralement pas observé pour les produits de corrosion en raison de la faible taille des cristaux des agrégats.

Descripteurs primaires	Définitions	Observations
Vitreux (<i>vitreous</i>)		Eclat du verre, comme le quartz
Résineux (<i>resinous</i>)		Éclat de la résine. Certains sulfures ont un éclat résineux
Soyeux (<i>silky or silklike</i>)	Présente une réflexion orientée de la lumière	Causé par la réflexion de la lumière dans un agrégat fin de cristaux fibreux parallèles (certains gypses, malachite)
Graisseux (<i>greasy</i>)	Présente une réflexion légèrement diffuse comme si une couche d'huile recouvrait la surface	Causé par une réflexion sur une surface dont la légère rugosité provient de la présence de petits cristaux
Nacré (<i>pearly</i>)	Présente une iridescence de surface	Causé par la réfraction de la lumière dans les couches cristallines clivées parallèlement à la surface (nacre, micas). Certains sulfures présentent cet éclat (chalcopyrite). C'est aussi l'éclat de la surface recouverte d'un film de produits de corrosion suffisamment fin pour provoquer des couleurs d'interférence
Adamantin (<i>adamantine</i>)	Présente une forte brillance comme celle du diamant	Causé par une forte réfraction de la lumière. Peut être observé sur des produits de corrosion à fort indice de réfraction et sur des cristaux assez gros (comme la cérusite et l'anglésite ou la cuprite).
Terreux (<i>earthy</i>)	Pas de réflexion particulière, sans éclat	Causé par un agrégat très fin. Ne pas confondre avec "éclat non observable" en raison d'une modification de l'état de surface
Éclat non observable		

Tableau 6.19 Description de l'éclat.

Des minéralogistes attribuent à la pyrite et à certains autres sulfures un éclat métallique et réservent pour d'autres minéraux le terme submétallique ou semi-métallique (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986, p 16). Afin de distinguer l'éclat fortement métallique de l'éclat métallique moins marqué de certains produits de corrosion, principalement des sulfures (voir document d'accompagnement sur CD-Rom), on qualifiera l'éclat de ces derniers de sub-métallique. Certaines couches de corrosion grises ou bleues d'alliages base cuivre ont été également qualifiés de submétallique par L.Robbiola.

Couleur

La couleur est un caractère important mais aussi très délicat à évaluer de manière reproductible car, à moins d'une mesure de la couleur difficile à mettre en œuvre et qui ne se justifie habituellement pas dans le cadre de l'examen d'un objet archéologique, l'évaluation de la couleur dépend de la perception de l'observateur. Cette perception dépend non seulement de l'observateur lui-même mais aussi des conditions de l'observation. Des rappels très importants sur la notion de couleur figurent en annexe (cf. annexe B).

En raison de l'influence de l'état de surface sur les conditions d'observation de la couleur, la couleur du matériau massif (*colour*) est difficile à observer de manière fiable. La couleur de poudre (*streak*), beaucoup moins dépendante de l'état de surface et des impuretés, est en revanche un caractère de reconnaissance parfois très valable : on peut ainsi distinguer facilement l'hématite à poudre rougeâtre de la «limonite» à poudre jaune d'ocre.

De même des couches d'hydroxyde de fer (goethite) apparaissent noires comme celles constituées d'oxydes (magnétite). La couleur de la poussière obtenue par abrasion au scalpel ou par meulage à l'aide de meulettes diamantées est en revanche très différente pour ces deux produits de corrosion : brun-rouge pour les hydroxydes, brun foncé à noir pour la magnétite.

On peut encore procéder à un essai d'abrasion avec un fragment de porcelaine (non glacé), de la même manière qu'avec une pierre de touche. On observe ensuite la couleur du trait ; il faut que le produit de corrosion soit moins dur que la porcelaine (dureté Mohs inférieure à 6 ou 7). On peut remplacer cet essai par un essai à l'aide d'un papier abrasif de faible granulométrie et sur fond blanc bien évidemment.

La couleur de poudre ou couleur du trait (*streak*) est souvent liée à l'éclat du minéral ; les minéraux peu colorés ont généralement une couleur de poudre blanche et présentent un éclat non-métallique. En revanche, les minéraux à éclat métallique ou submétallique sont très colorés et présentent généralement une couleur de poudre qui n'est pas blanche (Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 266).

Définir une couleur nécessite d'observer dans des conditions similaires. On veillera notamment à définir la couleur à la lumière du jour ou sous un éclairage "lumière du jour", et à noter si les produits de corrosion sont humides ou secs.

Une méthode simple de description consiste en la description littérale ("en clair") mais elle est difficilement reproductible et transmissible en raison de l'appréciation subjective des couleurs (tel vert apparaîtra vert-bleu à l'un et plutôt bleu à l'autre).

Une méthode plus lourde à mettre en œuvre consiste en l'utilisation d'un code de couleurs ; elle a l'avantage d'être reproductible mais s'avère trop longue dans le cadre quotidien de la conservation-restauration pour des constats d'état qui sont parfois achevés en quelques minutes. Plusieurs codes de couleurs existent, notamment pour les couleurs des sols : (Seguy, E. 1936; Locquin, M.V. 1975; Kornerup, A. et Wanscher, J.H. 1978; Cailleux, A. s.d.; Munsell s.d.). W.T.Chase cite des références au code Munsell pour la description des couleurs des alliages cuivreux (Chase, W.T. 1991, p 95).

Nous proposons donc une solution mixte :

- Une description littérale à l'aide d'un nombre limité d'adjectifs, et en référence à des couleurs de pigments ou de minéraux : méthode facile à mettre en œuvre dans le cadre quotidien de la conservation-restauration ;
- Une référence au code Munsell : méthode utilisable pour une description plus précise dans le cadre d'étude d'altération (un exemple de planche Munsell est présenté en annexe B).

Pour décrire une couleur, on commence par indiquer la teinte principale, puis la teinte secondaire qui apporte une nuance éventuelle, puis les adjectifs se référant à la saturation et à la luminosité (pâle, rabattu, vive, profonde, Tableau 6.20) (cf. annexe B). On n'utilisera pas les adjectifs comme verdâtre (*greenish*), rougeâtre (*reddish*), bleuâtre (*bluish*), jaunâtre (*yellowish*).

Teinte principale	Teinte secondaire (nuance)	Saturation et luminosité	Descriptif final
Brun	Rouge	Vif	Brun rouge vif
Vert		Rabattu	Vert rabattu
Blanc	Jaune	Pâle	Blanc jaune pâle

Tableau 6.20 Méthode de description de la couleur.

En cas de doute, il est possible d'employer seuls les descripteurs de luminosité ou de saturation : bleu vert clair, jaune saturé.

Rappel grammatical : les adjectifs composés désignant des couleurs ne sont pas séparés par un tiret et ne s'accordent ni en genre ni en nombre (des couches vert foncé), les noms de fleurs ou de fruits employés comme adjectifs qualificatifs ne s'accordent ni en genre ni en nombre sauf "rose" (des massifs orange, des couches roses).

Descripteurs teinte principale (colour)	Descripteurs teinte secondaire (shade)	Descripteurs luminosité	Descripteurs saturation	Descripteurs luminosité et saturation
Incolore (<i>colourless</i>)		Clair (<i>light</i>)	Saturé (<i>saturated</i>)	Vif (<i>bright</i>)
Blanc (<i>white</i>)		Clair (<i>light</i>)	Lavé (<i>washed out</i>)	Pâle (<i>pale</i>)
Gris (<i>gray</i>)		Foncé (<i>dark</i>)	Saturé (<i>saturated</i>)	Profond (<i>deep</i>)
Noir (<i>black</i>)	Noir (<i>black</i>)	Foncé (<i>dark</i>)	Lavé (<i>washed out</i>)	Rabattu (<i>dead color</i>)
Brun (<i>brown</i>)	Brun (<i>brown</i>)			
Rouge (<i>red</i>)	Rouge (<i>red</i>)			
Rose (<i>pink</i>)	Rose (<i>pink</i>)			
Violet (<i>purple</i>)	Violet (<i>purple</i>)			
Bleu (<i>blue</i>)	Bleu (<i>blue</i>)			
Bleu turquoise (<i>turquoise blue</i>)				
Vert (<i>green</i>)	Vert (<i>green</i>)			
Jaune (<i>yellow</i>)	Jaune (<i>yellow</i>)			
Orange (<i>orange</i>)	Orange (<i>orange</i>)			

Tableau 6.21 Couleur des strates.

Dans la description de la couleur, on peut employer les conventions établies pour décrire la couleur des sols (Tableau 6.21) :

- La couleur dominante est la couleur qui occupe la plus grande partie de la surface observée ;
- Si des zones de couleurs différentes sont aussi différenciables par des critères de forme, on décrira les formes en précisant leur couleur, comme par exemple : strate uniforme gris vert et massifs vert pâle ;
- Si une zone présente plusieurs couleurs, la couleur dominante est celle occupant la partie la plus grande suivie des autres couleurs sous-dominantes. On l'exprimera ainsi : une strate rouge brun avec du brun noir et de l'orange ;
- Si une zone présente deux couleurs co-dominantes et d'autres sous-dominantes, on l'exprimera ainsi : une strate rouge brun et brun noir avec de l'orange et du vert.

La couleur est rarement égale sur une strate de produits de corrosion, la plus petite soit-elle. Il est donc essentiel de décrire les variations en terme de teinte, de luminosité et de saturation en précisant la couleur dominante et les couleurs secondaires, mais aussi de la forme que présente ces variations comme des marbrures (*mottled*). La notion de tache implique une coloration différente de certains petits volumes dans une proportion minoritaire par rapport au volume total de la strate.

Des variations de couleur peuvent se révéler liées à des variations de composition de la patine comme le souligne Scott sur une patine marbrée d'un bronze composée essentiellement d'oxyde d'étain, dont les zones plus foncées étaient plus riches en fer que les zones claires (Scott, D.A. 1994, p 8).

Autant il est important de noter la couleur des strates CP, autant il est délicat d'associer une couleur avec la présence de certains produits de corrosion.

La couleur d'une strate dépend de la nature de la strate sous-jacente, des mélanges de produits de corrosion présents, de la présence éventuelle de sédiments (grains de sable, etc.), de la lumière utilisée et des conditions de l'observation (angle de la lumière avec la surface) (Fabrizi, M. et Scott, D. 1987).

De nombreuses autres difficultés pouvant entraîner des confusions ont déjà été signalées par certains auteurs (Fabrizi, M. et Scott, D. 1987) :

- une surface rugueuse peut paraître plus foncée qu'une surface lisse ;
- la finesse des particules modifie la couleur : l'azurite est plus pâle lorsque les particules sont plus fines ;
- La présence de sels peut "tâcher" un composé : ainsi les produits de corrosion de l'étain et du plomb sont souvent modifiés par les sels de cuivre et ils apparaissent alors vert. La cassitérite n'apparaît que rarement blanche mais le plus souvent de différentes couleurs vertes, ou bleues si elle est mélangée avec de l'azurite.

Fluorescence aux ultra-violets

Certains dépôts peuvent émettre une fluorescence dans le visible lorsqu'ils sont éclairés par un rayonnement ultra-violet. Ceci permet souvent de distinguer un dépôt de produits de corrosion blancs. En effet de nombreux composés du calcium sont fluorescents (voir le document d'accompagnement dans le CD-Rom).

Sur la Figure 6.14, on voit la photographie dans le visible et en ultra-violet d'un fragment de fer à cheval d'époque médiévale. Les agrégats grenus blancs, dispersés en croûte fine ou en voile montrent une fluorescence dans l'UV alors que les agrégats pulvérulents jaunes, isolés en croûte épaisse ne fluorescent pas. Les agrégats blancs sont probablement constitués de sels de calcium alors que les agrégats jaunes sont constitués d'hydroxyde de fer.

Lorsque les dépôts sont inclus dans le sédiment ou dans les produits de corrosion comme dans ce cas, la fluorescence des UV permet de localiser les dépôts. Dans le cas de ce fer à cheval, la présence de dépôts fluorescents sur la cassure permet d'affirmer que celle-ci s'est produite durant l'enfouissement de l'objet.

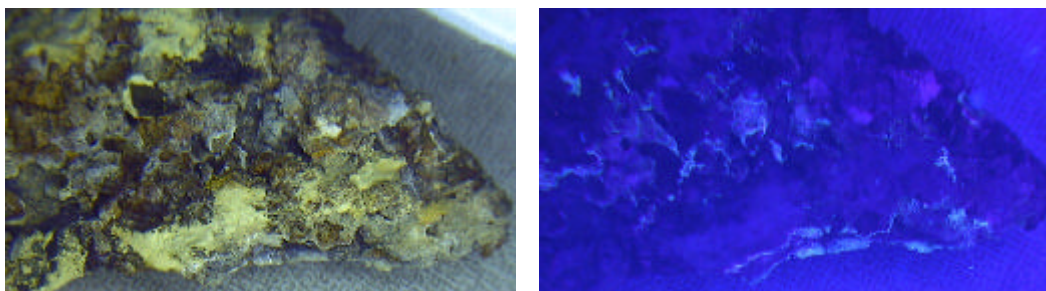


Figure 6.14 Image dans le visible et en fluorescence des ultra-violets d'un fragment de fer à cheval d'époque médiévale (Saint Denis 11-1027-14, photo R.Bertholon).

Dans le cas où la strate montre une fluorescence aux ultra-violet, on notera la couleur de la fluorescence et dans le cas contraire on indiquera "négatif".

Opacité aux rayons X

L'opacité des strates aux rayons X dépend de leur composition et de leur épaisseur. L'absorption des rayons X augmentant avec le numéro atomique des éléments, la présence d'éléments métalliques rend une strate plus opaque aux rayons X.

L'image obtenue dépend :

- de l'objet (composition chimique, densité, porosité et épaisseur de la matière) ;
- du flux de rayons X. Il est caractérisé par la longueur d'onde du rayonnement qui dépend de la tension du tube de l'appareil (en kV), et par la dose de radiations qui dépend à la fois de l'intensité (en mA) et de la durée d'exposition (en mn ou s).

Sur une radiographie X, les parties claires indiquent une absorption forte de la matière (peu de noircissement du film) et les parties foncées une absorption faible de la matière (noircissement important). La **densité de l'image** est dite plus **grande** lorsque l'image est plus **noire** sur la radiographie. Des appareils, appelés densimètres, permettent de mesurer cette densité et d'apprécier la qualité de la radiographie. Des densimètres témoins sont parfois placés à côté de l'objet lors du tir ; ils permettent de comparer les conditions d'exposition de différents clichés.

L'examen de la radiographie X permet de connaître l'absorption relative des strates, bien que l'interprétation soit délicate car l'image radiographique est la projection conique de l'objet sur un plan donc il peut y avoir :

- possibilités de confusion des plans ;
- agrandissement de l'image par rapport à l'objet ;
- flou géométrique sur les contours dû à la distance objet-film.

Lorsqu'une strate montre une opacité très différente des strates adjacentes, il est possible de la repérer sur la radiographie X, par exemple certaines incrustations (damasquinure) ou des placages. Dans ce cas, on vérifiera la correspondance entre l'image radiographique et la position de la strate dans les stratigraphies horizontales et verticales. On qualifiera la strate d'"opaque" aux rayons X. Dans des cas plus complexes, une échelle de densité (valeurs de gris de l'image) est nécessaire à l'interprétation de la radiographie X. Cette interprétation reste très délicate en raison des problèmes d'épaisseur et de superposition déjà évoqués, et peut être facilitée par l'utilisation d'un logiciel d'analyse d'image.

La radiographie X est très importante car certaines strates ne sont visibles que grâce à leur opacité aux rayons X et il n'est pas possible de les repérer par l'observation visuelle en lumière naturelle.

Composition

La composition des strates sera déterminée par différentes techniques selon leur type :

- Produits de corrosion (CP) et dépôts (D) : techniques d'analyse élémentaire et cristallographique, etc. ;
- Sédiments (S) : techniques d'analyse du sol ou de la roche ;
- Métal (M) et Métal corrodé (CM) : techniques d'analyse élémentaire et cristallographique, examen métallographique ;
- Vide (V) : pas d'analyse de composition, on peut éventuellement envisager une analyse des gaz mais les conditions de prélèvement et d'analyse seraient délicates ;
- Matériaux non-métalliques (NMM) et pseudomorphes de matériaux organiques (POM) : techniques d'analyses et de détermination spécifiques.

L'analyse et la détermination de la composition des strates de type S, NMM et POM ne sera pas développée dans ce mémoire. Nous nous attacherons à donner quelques indications sur la composition des strates de type CP (couches de corrosion) et D (dépôts). Par définition ces strates sont constituées majoritairement de produits de corrosion (strates CP) ou de minéraux non issus de la corrosion du métal (strates D).

On distingue la composition élémentaire (nature et teneur des éléments chimiques) de la composition cristallographique (nature et teneur des composés cristallisés). De même on parle de composition qualitative pour désigner la liste des éléments ou composés présents, et de composition quantitative pour préciser la teneur relative de chaque élément ou composé.

Produits de corrosion CP et dépôts D

Dans le cas d'un objet archéologique, hormis les constituants allogènes, tels que grains de sable ou éléments végétaux, les couches de corrosion sont le plus souvent constituées de mélange de plusieurs produits de corrosion et de composés issus du milieu (précipitation de carbonate de calcium par exemple).

Dans les conditions habituelles d'observation d'un objet archéologique corrodé, la composition des couches de corrosion est généralement estimée d'après la couleur des strates. La couleur dominante

peut donner des indications sur la présence de certains produits de corrosion (Robbiola 1988, p 21). Mais, cette observation demeure limitée car :

- les différentes strates ne seront reconnues que lorsque leurs composés auront des couleurs différentes. C'est souvent le cas du cuivre mais rarement celui du fer ;
- les strates de corrosion étant constituées de mélanges de produits de corrosion, leurs couleurs peuvent varier dans une large mesure.

La détermination de la nature des dépôts, le plus souvent incolores, ne peut donc être basée sur leur couleur. Certains tests permettent de révéler la présence de carbonates (effervescence à l'acide chlorhydrique) ou de sulfates (précipitation du sulfate de baryum).

Bien que les analyses faites sur certains objets permettent parfois de raisonner par analogie, l'identification précise des produits de corrosion ou des dépôts n'est réalisable que grâce à des analyses physico-chimiques. Cette identification est importante non seulement pour la connaissance du faciès de corrosion mais aussi dans l'optique de traitement de conservation.

Les produits de corrosion rencontrés sur les objets archéologiques appartiennent à de nombreuses classes de minéraux. Peuvent également être présents dans les couches de corrosion des composés peu ou pas cristallisés qui ne sont pas des minéraux au sens strict du terme.

Un tableau des principaux produits de corrosion rencontrés sur les objets métalliques archéologiques est présenté dans le document d'accompagnement (sur CD-Rom). En l'absence d'analyse, les produits de corrosion ou les dépôts dont la présence est seulement supposée pourront être cités suivi d'un point d'interrogation entre parenthèses, comme par exemple "magnétite (?)".

Lorsque la composition quantitative est connue, elle sera indiquée. On peut également indiquer une composition semi-quantitative ; on distinguera alors les composants majeurs (plus de 5 % en poids environ), des composants mineurs (entre 1 et 5 % en poids) et des composants à l'état de traces (< 1 % en poids).

Les éléments traces présents dans les produits de corrosion ne forment pas toujours un composé défini avec les métaux. Ils sont présents dans les défauts, les microfissures ou les inclusions des produits de corrosion et représentent à ce titre plutôt des "éléments fissuraux" que des éléments diadochiques intégrés dans le réseau du produit de corrosion. Les différences entre les résultats d'analyses élémentaires (fluorescence X par exemple) et cristallographiques (diffraction X) révèlent la présence de tels éléments.

Plusieurs espèces minérales sont polymorphes si elles ont une même formule chimique mais des structures différentes. De nombreux produits de corrosion sont polymorphes : par exemple l'hydroxyde fer $\text{FeO}(\text{OH})$ est connu pour ses formes alpha (goethite), beta (akaganéite), gamma (lépidocrocite), ou limonite. De même l'aragonite et la calcite sont deux espèces polymorphes du carbonate de calcium CaCO_3 . Des changements de forme cristalline sont possibles dans les conditions d'enfouissement des objets archéologiques : des transitions peuvent se produire entre les différents polymorphes des produits de corrosion. Elles semblent peu réversibles.

Certaines particules allogènes peuvent être incluses dans les produits de corrosion ou les dépôts et seront décrites en fonction des critères suivants :

- Taille (*size*) ;
- Forme (*shape*) ;
- Couleur (*colour*) ;
- Transparence (*transparency*) ;
- Localisation au sein de la strate (*location within the strata*).

Ces particules peuvent consister en précipitations d'origine chimique, fragments végétaux ou éléments grossiers.

Les précipitations d'origine chimique sont des particules de même nature que les constituants d'une strate de dépôt. Elles peuvent être présentes au sein d'une strate CP lorsqu'il n'a pas été jugé pertinent de les regrouper en une strate D. Leur description s'effectue selon les caractères des dépôts.

Les fragments végétaux seront identifiés selon leur nature. Il est très important archéologiquement de déterminer si ces fragments sont les restes d'une partie de l'objet, s'ils sont relatifs aux conditions d'enfouissement (rituel funéraire par exemple) ou s'ils proviennent du milieu d'enfouissement (présence erratique). Dans les deux premiers cas, ils constituent une strate NMM ou POM. Dans le dernier cas, il est préférable de les considérer comme des particules allogènes de strates CP, D ou S.

D'autres particules consistent en éléments grossiers et peuvent être décrites par certains caractères des strates S.

L'abondance des particules allogènes pourra être estimée à l'aide d'une charte ; ceci permet de comparer différentes strates entre elles.

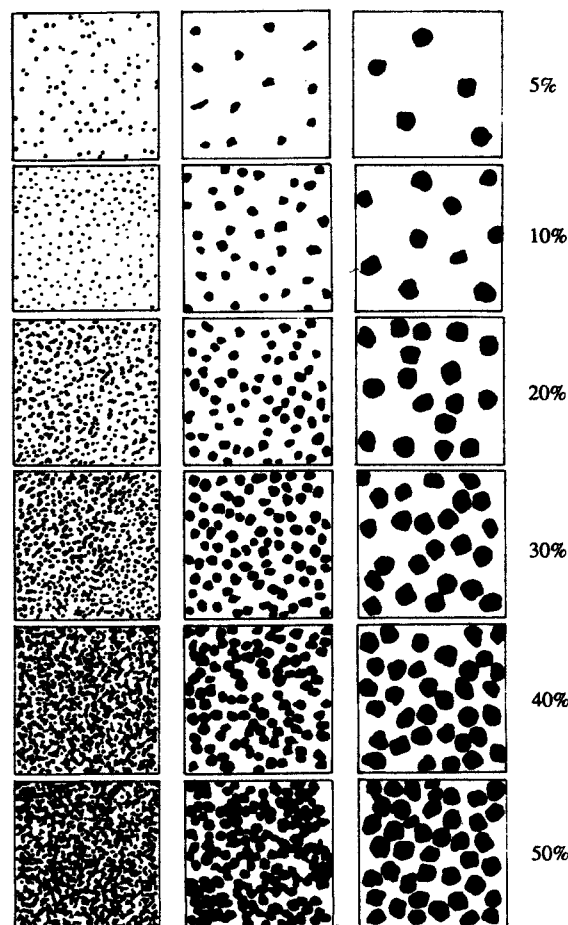


Figure 6.15 Charte d'estimation de l'abondance des particules ou des pores au sein d'une strate (d'après Courty, M.A. et al. 1989, p 69).

Métal M

L'identification rapide du métal est souvent basée sur la couleur, la dureté ou la densité (le plomb et ses alliages sont très denses, de même que l'or). On mentionnera l'existence de tests de détermination qualitative (Mourey, W. 1987).

Comme pour les produits de corrosion et les dépôts, l'identification précise des métaux nécessite une analyse élémentaire.

Sédiment S

La nature du sédiment peut être décrite grâce à quelques tests simples (mais parfois difficile à interpréter, voir Tableau 6.22) :

- Éléments grossiers : graviers et cailloux ;
- Sables fins et grossiers ;
- Limons ;
- Argiles.

Le sédiment adhérent est parfois en quantité insuffisante pour effectuer ces tests ; ce sédiment peut aussi avoir été modifié par la corrosion. Si le métal s'est transformé au contact du sol, il est aussi juste de dire que le sol a été modifié par la corrosion du métal.

La distinction entre sables, limons et argiles s'opère grâce au test de texture très employé par les pédologues et décrit à l'annexe A (Baize, D. et Jabiol, B. 1995, p 113). La connaissance précise de la texture du sol doit être confiée à un spécialiste (pédologue ou sédimentologue) et ne peut être abordée ici ; nous renvoyons le lecteur vers des ouvrages spécialisés (Courty, M.A. et al. 1989; Baize, D. et Jabiol, B. 1995; Duchaufour, P. 1997; Wagner, D. et al. 1997).

La nature des éléments grossiers provenant du sédiment peut être identifiée par leur taille (voir Tableau 6.22). Leur quantité relative peut être estimée par une charte (Figure 6.15).

Descripteur s	Dimensions (mm) ou fractions granulométriques	Reconnaissances (voir annexe A)	Autres qualifications empiriques du sédiment
Cailloux	20 à 75		
Graviers	2 à 20 (2 cm)		
Sables grossiers	0,4 à 2	Sensibles au toucher Effritement	
Sables fins	0,08 à 0,4	Très fins, insensibles au toucher mais crissement à l'oreille Plus gros, sensibles au toucher Effritement	Sablonneux, léger, boulant, filtrant, séchard
Limons	0,01 à 0,08 (près de 1/10 mm)	Facilement malléable Pas de plasticité Toucher doux, "talqueux" Poussiéreux à l'état sec	Battant
Argiles	< 0,01 (10 microns)	Plasticité Résistance forte au pétrissage Collant à l'état humide Très dur à l'état sec	Glaizeux, plastique, lourd, motteux, imperméable

Tableau 6.22 . Classification des sédiments et éléments grossiers d'après la dimension des particules et quelques caractères distinctifs (d'après Lamoureux, J.-J. 1994; Baize, D. et Jabiol, B. 1995).

La **forme des éléments grossiers ou des sables** (sphéricité et arrondi) est évaluée grâce à une charte (Figure 6.16) . A noter qu'il s'agit ici de la forme des éléments constitutifs du sédiment et non de la forme que prend le sédiment à la surface de l'objet.

Les chartes de sphéricité et d'arrondi sont utiles pour caractériser non seulement les grains de sable mais toutes autres particules de même que des zones de couleur ou de texture différentes.

L'indice de sphéricité utilisé dans ce tableau représente le rapport de la largeur sur la longueur du grain : un grain presque sphérique aura un rapport de l'ordre de 0,9, soit légèrement inférieur à 1, et un grain de forme allongée pourra avoir un indice de sphéricité de l'ordre de 0,3.

L'indice d'arrondi représente le rapport moyen des rayons de courbure des convexités des grains et du rayon du plus grand cercle inscrit dans le grain. Un grain dont les arrêtes seront vives (angles marqués) aura un indice d'arrondi faible de l'ordre de 0,1 alors qu'un grain aux bords arrondis aura un indice d'arrondi de l'ordre de 0,9.

Le calcul des indices n'est pas indispensable dans notre cas. Les mesures des particules seraient d'ailleurs très fastidieuses et de peu d'intérêt vu leur diversité dans les couches de corrosion. En revanche la charte permet d'évaluer la sphéricité et l'arrondi des particules à l'aide de descripteurs. Il est alors possible de comparer des éléments du sol environnant et des éléments allogènes présents dans certaines couches de corrosion. La forme des grains de sable est importante pour la connaissance du milieu d'enfouissement.

En règle générale, nous n'emploierons pas les indices de sphéricité ou d'arrondi mais les descripteurs en clair :

- pseudo-sphérique (*pseudo-spherical*), sub-sphérique (*sub-spherical*), aplati (*oblate*), plat (*flat*) ;
- arrondi (*rounded*), sub-arrondi (*sub-rounded*), sub-anguleux (*sub-angular*), anguleux (*angular*).

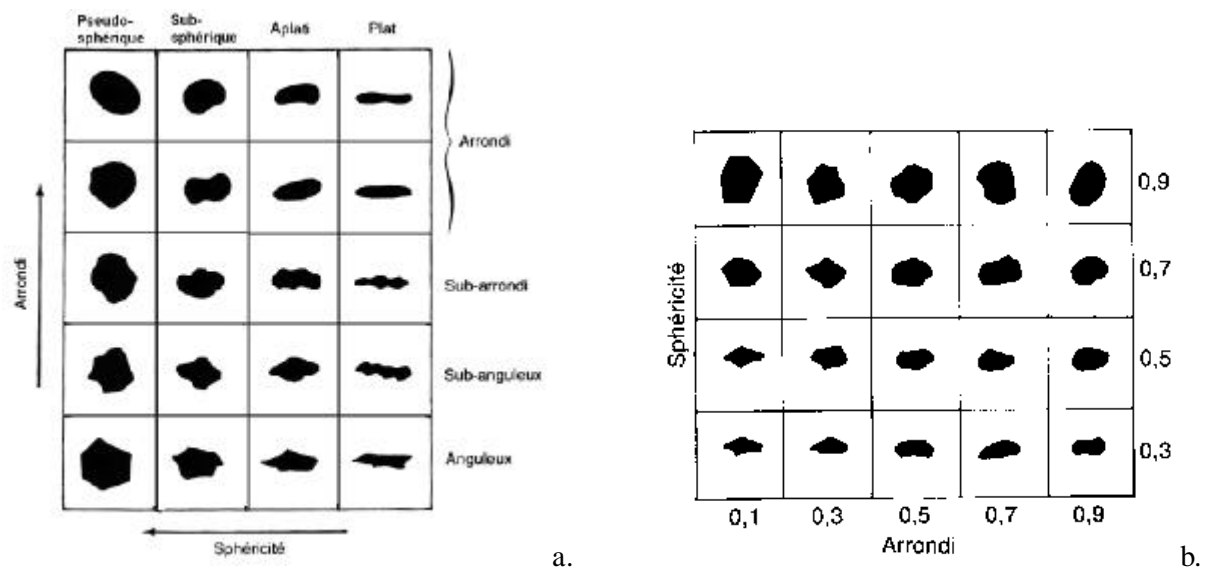


Figure 6.16 a. Descripteurs de l'arrondi et de la sphéricité d'après (Baize, D. et Jabiol, B. 1995, p 123)
b. Indices d'arrondi et de sphéricité d'après (Delcroix, G. et Havel, M. 1988, p 123).

Magnétisme

Certaines strates CP,CM ou M contenant du fer peuvent présenter un magnétisme.

Le fer forgé et certains aciers (mais pas la fonte de fer) présente des qualités magnétiques (ferromagnétique) qui peuvent être utilisées pour déterminer la présence ou l'absence de métal sain subsistant. On teste leur réaction lorsque l'on approche un aimant de la surface puis lorsque l'on éloigne l'aimant de la surface. Les forces mises en jeu exercent une résistance à l'éloignement de l'aimant.

En réalité, ce test est délicat en raison du magnétisme présenté aussi par un produit de corrosion très fréquent sur les objets archéologiques : la magnétite. Cet oxyde ferromagnétique du type spinelle (Dorlot, J.-M. et al. 1986, p) donne également une réponse positive au test de l'aimant et ne permet pas de distinguer un objet en fer comportant encore un noyau métallique d'un objet complètement corrodé constitué de magnétite. En fait, seule une réponse négative permet de conclure à l'absence de noyau

métallique (et de magnétite) alors qu'une réponse positive ne permet pas de conclure. Des procédures ont été proposées (Wagner, D. et al. 1997, p 3).

La magnétite, oxyde de fer Fe_3O_4 , est un oxyde de type spinelle dont la formule chimique peut aussi s'écrire $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Cette dernière formule met en évidence la présence d'ions ferreux Fe^{2+} et d'ions ferriques Fe^{3+} . La présence de deux ions de valence différente est à l'origine du ferrimagnétisme (Dorlot, J.-M. et al. 1986, p 285).

D'autres oxydes de type spinelle peuvent aussi présenter des propriétés magnétiques, mais ils sont rares et aucun n'a pour l'instant été reconnu sur les objets archéologiques.

D'autres métaux sont ferromagnétiques comme le cobalt ou le nickel mais ils ne sont pas (encore) fréquents dans les objets archéologiques ; en effet, on ne voit apparaître des objets en nickel que vers le début du XX^e siècle ap.J.-C. A noter que certains aciers inoxydables ne sont pas ferromagnétiques malgré la présence de ces métaux associés au fer, mais que certains alliages de fabrication récente Cu-Mn-Al (alliages dits d'Heusler) sont ferromagnétiques (Dorlot, J.-M. et al. 1986, p 279).

Texture

La texture désigne l'ensemble des propriétés physiques d'une strate ; par exemple la cohésion est une propriété de texture.

Nous n'emploierons pas le mot texture dans le sens "d'arrangement des cristaux ou agrégats, des inclusions, des vides" tel qu'il est utilisé dans ce sens par I.D.MacLeod (MacLeod, I.D. 1990, p 78) ; il est remplacé par "microstructure" (voir p 264).

Les propriétés physiques des strates CP se réfèrent bien à la couche de corrosion en tant que strate et non aux produits de corrosion ou autres matériaux qui peuvent la constituer.

Ces propriétés sont importantes non seulement pour déterminer la localisation de la surface d'origine mais aussi (et surtout) pour sélectionner ultérieurement les techniques de nettoyage appropriées quels que soient les objectifs choisis du nettoyage.

Porosité

Certaines variations de porosité (*porosity*) peuvent être observées à la loupe binoculaire. Cela reste une observation délicate car une porosité fine dont la taille des pores est petite, sera plus difficilement repérable qu'une porosité moyenne ou grossière dont la taille des pores est plus grande, même si le volume total des pores est identique.

La mesure de la porosité est compliquée. Elle ne peut être mise en œuvre dans les conditions habituelles d'un atelier, ni même le plus souvent dans celles d'un laboratoire d'étude de la corrosion. Nous nous limiterons à proposer des descripteurs pour une estimation (Tableau 6.23).

L'évaluation de la porosité peut aussi être évaluée à partir de chartes (Figure 6.15). Il est important de mentionner le grossissement avec lequel la porosité est observée.

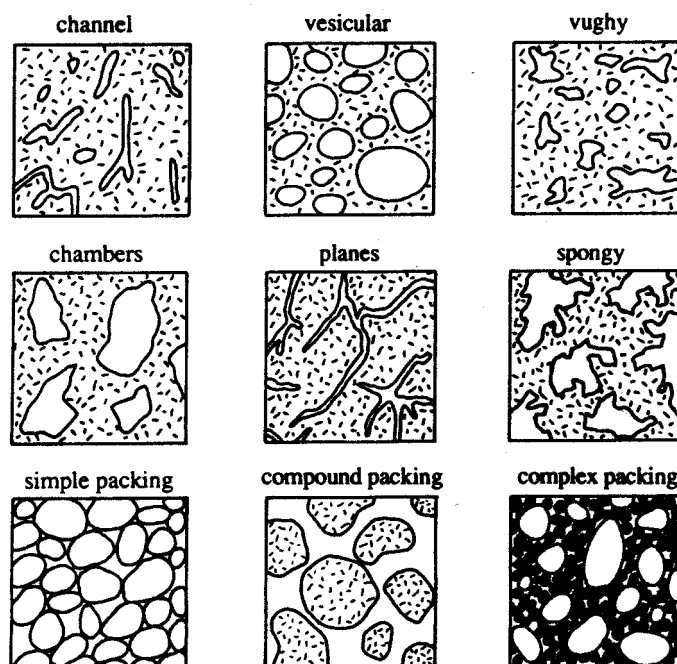


Figure 6.17 Classification des principaux types de pores utilisés dans la description des sols (Courty, M.A. et al. 1989, p 72). Traduction proposée : chenaux (channel), vésicules (vesicular), cavités mamelonnées (vughy or vuggy), cavités régulières (chambers), fissures (planes), cavités irrégulières (spongy), pores d'entassement simple (simple packing), pores d'entassement colmatés (compound packing), pores d'entassement complexe (complex packing).

Une étude plus fine des strates peut nécessiter de qualifier la porosité d'après la forme des pores et la régularité de leurs dimensions. La forme des pores peut permettre de comprendre le mode de formation des couches de corrosion ou des dépôts. Nous mentionnons ici une charte employée pour la description des sols qui peut être adaptée à la description de la forme des pores lors d'une observation microscopique (Figure 6.17). Les principaux types de pores sont les suivants : chenaux (*channel*), vésicules (*vesicular*), cavités mamelonnées (*vughy or vuggy*), cavités régulières (*chambers*), fissures (*planes*), cavités irrégulières (*spongy*), pores d'entassement simple (*simple packing*), pores d'entassement colmatés (*compound packing*), pores d'entassement complexe (*complex packing*).

Descripteurs macroscopiques	Quantification ou qualification	Définition d'après la charte (Figure 6.15)	Descripteurs secondaires
Compacte (<i>compact</i>)		Pas de pores observables à faible grossissement (<20x)	
Peu poreuse (<i>slightly porous</i>)	indiquer le pourcentage	Volume des pores inférieur à 5 %	Forme des porosités (voir la charte Figure 6.17)
Poreuse (<i>porous</i>)	indiquer le pourcentage	Volume des pores d'environ 10 %	Forme des porosités (voir la charte Figure 6.17)
Très poreuse (<i>very porous</i>)	indiquer le pourcentage	Volume des pores supérieur à 20 %	Forme des porosités (voir la charte Figure 6.17)

Tableau 6.23 Porosité et compacité des strates.

Dureté

La dureté (*hardness*) est la résistance à la rayure (ou la résistance de la structure aux déformations mécaniques) ; c'est une caractéristique utilisée depuis l'Antiquité. En 1822, Friedrich Mohs (1773-

1839) proposa une échelle des duretés relatives, encore très utilisée : chacun des minéraux raye le minéral plus bas que lui dans l'échelle et est rayé par celui situé plus haut (Tableau 6.24).

Mohs	Minéral typique	Rayable à l'ongle	Rayable par le cuivre	Rayable par l'acier (couteau)	Rayable par l'acier trempé	Raye le verre
1	Talc (stéatite)					
2	Gypse (sel gemme)					
3	Calcite					
4	Spath (fluorine)					
5	Apatite					
6	Feldspath (orthose)					
7	Quartz					
8	Topaze					
9	Corindon naturel					
10	Diamant					

Tableau 6.24 Echelle de dureté de Mohs

La dureté peut être mesurée à l'aide d'un microduromètre également employé pour mesurer la dureté des métaux (Robbiola, L. 1990, p 16). Mais la dureté peut aussi être seulement évaluée à l'aide d'une pointe en acier (du type aiguille ou pointe de scalpel).

Comportement fragile : la couche de corrosion résiste à la pression de la pointe. Elle peut être rayée ou non par la pointe.

Comportement plastique : la couche de corrosion peut se déformer sans se rompre sous la pression de la pointe en acier (cas d'une couche de corrosion constituée en partie de chlorure cuivreux CuCl).

La dureté ne doit pas être confondue avec la cohésion. Pour être évaluée, la dureté nécessite une certaine cohésion. La dureté d'une couche pulvérulente n'est pas possible à évaluer ; cela n'a aucun sens de déclarer qu'elle est molle alors que les particules peuvent être très dures. Car il existe une dureté apparente de certains agrégats friables : l'ocre rouge se raie à l'ongle, mais est formé de fins grains d'hématite rayant le verre.

L'échelle de dureté proposée est très simple ; elle ne comporte que 4 classes (Tableau 6.25). Il nous semble vain de chercher à préciser davantage ce paramètre car les moyens de mesure plus précis sont généralement inapplicables dans les conditions d'observations des produits de corrosion (très faible surface, accessibilité difficile).

Descripteurs macroscopiques	Quantification ou qualification	Observations	Remarques
Mou (molle) (<i>very soft</i>)	(voir mesure de microdureté)	Rayable avec une pointe en bois dur (buis, if)	Dureté Mohs < 3
Tendre (<i>soft</i>)	(voir mesure de microdureté)	N'est pas rayé avec une pointe en bois dur mais est facilement rayable avec une pointe en acier trempé	Dureté Mohs > 3 et < 5
Dur (<i>hard</i>)	(voir mesure de microdureté)	Est difficilement rayable par une pointe en acier trempé	Dureté Mohs > 5 et < 7
Très dur (<i>very hard</i>)	(voir mesure de microdureté)	N'est pas rayé par une pointe en acier trempé	Dureté Mohs > 7

Tableau 6.25. Échelle de dureté relative.

Descripteurs macroscopiques	Quantification ou qualification de la cohésion	Observations	Remarques
Tenace (<i>tenacious</i>)	Bonne	Ne peut être fragmenté par pression à l'aide d'une pointe en acier, ou un scalpel	
Cassant ou fragile (<i>brittle</i>)	Moyenne	Peut être fragmenté par pression à l'aide d'une pointe en acier, ou un scalpel en formant des amas de taille variable	Détachement en écaille (flaking)
Friable (<i>friable</i>)	Faible	Peut être fragmenté à l'aide d'un scalpel ou d'une pointe en acier en formant une poudre	Termes proches : sugary-looking, chalky,
Pulvérulent (<i>powdery</i>)	Très faible	Ne présente aucune cohésion : est facilement pénétré par une aiguille en acier ou un scalpel, voire un bâtonnet en bois sans effort	
Sectile (<i>sectile</i>)	Bonne	Peut être coupé à l'aide d'un scalpel en formant des amas ou des copeaux sans être déformé plastiquement	Autre terme : sécable Ne pas confondre avec "malléable"
Malléable (<i>malleable</i>)	Bonne	Peut être enfoncé par une pointe en acier ou un scalpel et être déformé plastiquement. Peut également être aplati mécaniquement sans qu'il se pulvérise (synonyme : plastique)	Ne pas confondre avec "sectile".

Tableau 6.26. Échelle de cohésion.

Cohésion

La cohésion (*cohesion*) d'une strate (produits de corrosion, dépôt) dépend de sa ténacité. La ténacité d'un corps est sa résistance aux modifications de pression, de traction ou de torsion. Si l'on dépasse les limites de la cohésion, il apparaît des déformations permanentes, élastiques (cassures et clivages) ou plastiques (flexion et glissement) (Svenek, J. 1987, p 17).

En d'autres termes, la ténacité est la résistance offerte par un minéral à être cassé, broyé ou coupé. Un minéral peut être cassant (cérusite), tenace (staurotite), malléable (métaux natifs), parfois sectile s'il

peut être coupé en copeaux; flexible s'il peut être courbé (gypse), et élastique si, après avoir été courbé, il revient à sa forme initiale (mica) (Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 18).

Il faut bien distinguer ténacité et dureté: ainsi le diamant, le plus dur des corps naturels connus, peu tenace, se casse facilement grâce à son excellent clivage octaédrique; par contre, la fibrolite, variété de sillimanite, de dureté 6,5, est très tenace et ses blocs sont presque incassables au marteau.

Une autre distinction importante concerne la cohésion d'un minéral et la manière dont la rupture apparaît dans ce minéral : cassure ou clivage. Le clivage et l'aspect de la fracture sont décrits ci-dessous.

La cohésion d'une strate CP est généralement évaluée par la facilité de dissociation par un outil à pointe fine (scalpel, aiguille, etc.). On tentera de mettre en évidence les variations de cohésion de tenace à pulvérulent en exerçant une pression manuelle à l'aide d'un outil à pointe fine (scalpel, aiguille, etc.) (Tableau 6.26). Pour que ce caractère puisse être décrit de manière reproductible, il est important de ne pas tester par percussion mais bien par pression. De même, si l'on obtient une cassure ou un clivage en exerçant une pression manuelle très importante, le qualificatif de "cassant" n'est plus significatif. La cohésion d'une couche pulvérulente est très faible.

Tous les métaux sont malléables mais la dureté influence le test : le plomb est facilement malléable mais le fer beaucoup moins. Les produits de corrosion de consistance cireuse (waxy-looking) comme la nantokite sont considérés comme malléables.

Faciès de clivage ou de cassure

Lorsqu'un agrégat cristallin ou un cristal se fracture suite à une contrainte qui dépasse sa limite de cohésion, il en résulte une cassure (*fracture*) ou un clivage (*cleavage*). En tant qu'agrégats cristallins, les strates de couche de corrosion ou de dépôts sont susceptibles de se casser ou de se cliver.

Un cristal peut se briser irrégulièrement (cassure), ou préférentiellement suivant des plans liés à la structure cristalline (clivage). De même un agrégat de cristaux peut se briser irrégulièrement - on décrira alors le faciès de cassure - ou selon les plans de clivage des cristaux qui le constituent.

Descripteurs macroscopiques du clivage	Définitions	Remarques
Parfait (<i>perfect</i>)	Le minéral se clive en formes régulières délimitées par les plans de clivage	Il est possible de préciser cette classe : excellent (excellent), très bon (very good), etc..
Bon (<i>good</i>)	les plans de clivage sont moins visibles et pas toujours parfaitement droits	
Imparfait (<i>imperfect</i>)	Le clivage ne se manifeste pas nettement, les plans de séparation ont en générale une surface inégale	
Sans clivage (<i>no cleavage</i>)	Il n'y a pas de clivage. On observe une cassure	Autre terme : très imparfait

Tableau 6.27. Degrés de clivage des minéraux (d'après Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 17).

Le clivage est donc la propriété qu'ont les cristaux de se briser selon certains plans. Le clivage d'un agrégat cristallin produit des faces planes qui sont autant de surfaces brillantes réfléchissant spéculairement la lumière alors qu'une cassure peut conduire à une surface irrégulière et mate. La distinction entre clivage et cassure reste délicate en raison de la taille parfois très petite des cristaux clivés dans les strates de produits de corrosion.

Le clivage ou la cassure d'une strate ne peut s'observer que sur une coupe obtenue par rupture et non par sciage. L'examen de la cassure permet de distinguer la manière dont se fracturent les agrégats

cristallins dont sont constituées les couches de corrosion. C'est donc l'aspect présenté par le clivage ou la cassure qui est observé ; la facilité avec laquelle peut être obtenu cette cassure ou ce clivage dépend de la cohésion (ténacité) de la couche (voir ci-dessus).

En minéralogie, le clivage est une propriété importante des cristaux. Les clivages peuvent être plus ou moins faciles, plus ou moins parfaits : gypse et mica par exemple présentent des clivages faciles et parfaits. On distingue ainsi les degrés de clivage présentés dans le Tableau 6.27.

La direction d'un clivage est donnée par l'indice de la face à laquelle il est parallèle, par exemple: clivage cubique (100) de la galène, clivage octaédral (111) de la fluorine. Le clivage, qui est une caractéristique de certaines espèces, est utile à leur reconnaissance ; par contre, certains échantillons d'une espèce non clivable peuvent présenter de faux clivages, appelés plans de fracture préférentielle, dus souvent à un début d'altération ou coïncidant avec des plans de macles.

Cette notion de clivage d'une strate est à distinguer de celle de séparation (parfois appelée clivage) entre deux strates liées au manque d'adhérence. La différence entre séparation et clivage tient au lieu où se produit la fracture : le clivage se produit au sein d'un matériau alors que la séparation s'effectue à une interface entre deux matériaux ou entre deux couches d'un même matériau séparées par une couche d'un autre matériau.

Lorsque des fractures se sont produites sur les dépôts ou les strates de produits de corrosion, il est rare d'observer un clivage. Ainsi, les descripteurs présentés dans le Tableau 6.27 ne pourront pas être fréquemment appliqués.

En revanche, on observe souvent des cassures dans les strates de produits de corrosion. La simple cassure peut être relativement caractéristique. On distinguera des cassures conchoïdale (quartz), esquilleuse (amphibole), lamellaire (brucite), mais on ne qualifiera pas les cassures selon leur qualité (parfait, bon, imparfait, indistinct). Par exemple, la malachite peut présenter une cassure subconchoïdale ou massive (Scott, D.A. 1994, p 6).

Descripteurs primaires	Définition	Observations
Conchoïdale (<i>conchoidal</i>)	Cassure présentant une fracture arrondie sans facettes	Clivage des matières cristallines ne présentant pas de plans de faiblesse (quartz) et des matières amorphes. Des stries concentriques sont parfois visibles.
Subconchoïdale (<i>subconchoidal</i>)	Cassure présentant une fracture arrondie avec quelques facettes	
Lamellaire (<i>splintery</i>)	Cassure présentant des plans parallèles	Termes proches : en éclat, éclisse
Grenue (<i>granular</i>)	Cassure présentant de multiples facettes sans direction particulière	Lorsqu'il est possible de les mesurer, les tailles des facettes donnent de précieuses indications sur la dimension des cristaux
Massive (<i>massive</i>)	Cassure présentant une surface irrégulière sans fracture arrondie, ni facettes remarquables	Inégale

Tableau 6.28 Description des cassures.

Densité (density)

La densité d (densité par rapport à l'eau ou densité usuelle) est le rapport de la masse (ou poids) du corps par la masse (ou poids mesuré au même lieu) d'un égal volume d'eau à 4°C et à une pression de 760 mm de mercure.

De même que pour la densité de l'ensemble de l'objet corrodé, la densité d'une strate est très difficile à évaluer et encore plus à mesurer. Ce caractère ne sera pas utilisé.

Fissuration


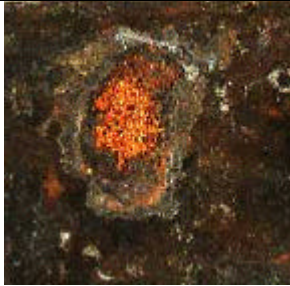
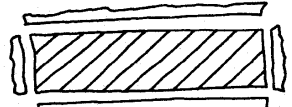

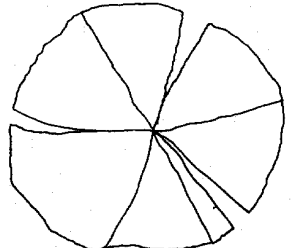

Dans le cas d'un objet archéologique, la fissuration (*cracking*) de l'objet doit également être observée. On notera le sens des fissures par rapport à l'objet, leur ouverture. On tentera de savoir s'il s'agit de fissures anciennes (parfois comblées, aux bords souvent usés) ou récentes. Dans ce dernier cas, elles peuvent être l'indice d'une corrosion active ; la description des fissures a fait l'objet d'une attention particulière lors d'une étude statistique de la corrosion active menée à l'IRRAP par Marie-Anne Loeper-Attia et Marie-Pierre Lambert (non publiée) dont nous nous sommes inspirés pour le tableau ci-dessous (Tableau 6.29). Des fissures internes, non visibles extérieurement sont révélées par l'examen des radiographies X (cf.supra).

Caractères	Descripteurs	Définitions	Remarques
Structure des fissures (<i>cracking structure</i>)	simple (<i>simple</i>)	fissure isolée	
	ramifiée (<i>branched</i>)	fissure se séparant en plusieurs fissures	
	en réseau (<i>network</i>)	fissures réparties sur l'ensemble de la surface observée selon des figures géométriques	
Orientation en surface (<i>surface direction</i>)	longitudinale (<i>longitudinal</i>) transversale (<i>transverse</i>) oblique (<i>slanting</i>) circulaire(<i>circular</i>)	orientation de la fissure dans un plan tangentiel à la surface de l'objet et par rapport à la géométrie de l'objet (échelle macroscopique) et sens de propagation	pour des fissures isolées ou ramifiées
Orientation en profondeur (<i>inward direction</i>)	parallèle (<i>parallel</i>) oblique (<i>slanting</i>) perpendiculaire (<i>perpendicular</i>)	orientation de la fissure dans un plan perpendiculaire à la surface de l'objet et par rapport aux couches de corrosion (échelle microscopique) et sens de propagation : ..	
Largeur de la fissure (<i>crack width</i>)	étroite (<i>narrow</i>) (ou mesurée)	Ecartement des lèvres de la fissure inférieur à la référence employée (lame de scalpel par exemple)	mesurée avec une jauge de mécanicien ou par comparaison avec l'épaisseur du dos d'une lame de scalpel
	large (<i>broad</i>) (ou mesurée)	Ecartement des lèvres de la fissure supérieur à la référence employée	
Longueur de la fissure (<i>crack length</i>)	(mesurée)	dimension maximale de la fissure parallèlement à la surface	on peut aussi déterminer la longueur moyenne des fissures, la longueur cumulée des fissures
Profondeur de la fissure (<i>crack depth</i>)	(mesurée)	dimension maximale de la fissure perpendiculairement à la surface	voir aussi profondeur moyenne

Caractères	Descripteurs	Définitions	Remarques
Comblement de la fissure (<i>crack filling</i>)	vide (<i>empty</i>)	fissure dont l'espace entre les parois est vide	Le comblement peut indiquer une relative ancienneté de la fissuration
	comblée (<i>filled</i>)	fissure dont l'espace entre les parois est comblé par un autre matériau	décrire la nature des matériaux.
Etat des bords (<i>cracked edges condition</i>)	net (<i>sharp</i>)	les bords de la fissure présentent une arête fine	L'état des bords est intéressant pour évaluer l'ancienneté de la fissuration
	arrondi (<i>rounded</i>)	Les bords de la fissure présentent une arête émoussée (arrondie)	

Tableau 6.29 Caractérisation des fissures.

Dans le cas des strates CP, des configurations particulières de la fissuration peuvent être observées. Certaines sont décrites ci-dessous (Tableau 6.30).

Type de fissuration	Définitions	Photographies	Remarques
Ecaillage localisé (<i>dishing</i>)  (Knight, B. 1982)	Séparation d'écailles suite à une fissuration circulaire <i>(Splitting off of small dish-shaped flakes)</i> (Knight, B. 1982, p 50)		Légende : vue de dessus de la surface des strates situées sous une écaille, en orange strate CP d'akaganéite sur un objet en fer (largeur image 20 mm, photographie IRRAP)
Ecaillage généralisé (<i>flaking</i>)  (Knight, B. 1982)	Séparation des strates CP du noyau métallique (strates CM, M) suite à une fissuration tangentielle à l'interface CP/CM ou CP/M. <i>(splitting off of large flat flakes)</i> (Knight, B. 1982, p 50)		Légende : séparation des strates CP et S du noyau métallique selon des fissures tangentielles sur un objet en fer (largeur de l'objet 35 mm, photographie IRRAP).
Fracture en coins (<i>breaking into wedges</i>)  (Knight, B. 1982)	Fissuration radiale perpendiculaire. Peut conduire à la séparation en fragments ayant une forme en coin.		Légende : Fissuration radiale perpendiculaire sur une tige en fer (largeur de l'image 40 mm, photographie IRRAP).

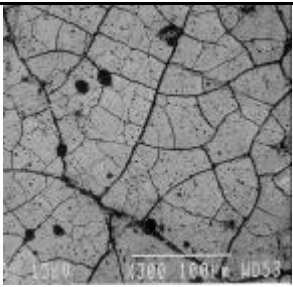
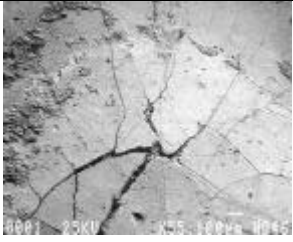
Type de fissuration	Définitions	Photographies	Remarques
Émaillage de surface (<i>surface crazing</i>)	Réseau de fissures perpendiculaires de largeur variable recouvrant toute la surface observée		Légende : surface d'un miroir d'époque romaine (MEB rétrodiffusés). Les cavités noires sont des restes des globules de plomb (Meeks, N. 1993a, p 71)
Fissuration en forme d'étoile (<i>star-shaped cracking</i>)	Fissures perpendiculaires ramifiées à partir d'un centre dans toutes les directions, généralement liées à un soulèvement d'une strate CP		Légende : fissuration et soulèvement en forme d'étoile d'une couche de surface d'un miroir en bronze à haute teneur en étain, due à la corrosion interne (Meeks, N. 1993b, p 266)

Tableau 6.30 Principaux types de fissuration particulière.

6.3.c Caractères relationnels des strates - interfaces

Rugosité

La rugosité et le profil de surface rendent compte des caractères géométriques d'une surface ou d'une interface entre deux couches. Les deux critères sont souvent considérés de manière différente : alors que le profil se réfère à une forme (donnée volontairement ou non), la rugosité fait plus appel à la notion d'état de surface (résultant notamment des outils de traitement de surface employés). Ces différences reposent sur une variation d'échelle et la rugosité est alors peu différente d'un profil de surface.

On considèrera la rugosité dans l'observation d'une surface que ce soit la surface corrodée ou une surface mise à jour par un traitement quelconque (Tableau 6.31). On emploiera préférentiellement le terme de profil pour la caractérisation d'une interface lorsqu'elle est vue en coupe.

L'évaluation ou la mesure de la rugosité peuvent être réalisées par diverses méthodes physiques ou par l'évaluation visuelle ou tactile.

La mesure de la rugosité est largement développée dans la caractérisation des états de surface des métaux (AFNOR 1972). La norme française retient dix-huit critères pour caractériser les écarts géométriques et les profils obtenus par palpées rectilignes ou curvilignes : neuf critères physiques dont R_t le critère d'écart total, et neuf critères statistiques parmi lesquels R_p la profondeur d'aplanissement, et R_a , l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne (Beranger, G. et Charbonnier, J.C. 1988, p 10).

La mesure par profilométrie (ou microrugosimétrie) a été testée lors de l'évaluation du changement d'état de surface après un nettoyage électrolytique d'instruments de musique en argent non archéologique (Josnin, G. 1991). Les résultats obtenus avec un appareil portable répandu (Surtronic 3 de Rank Taylor) avaient été jugés encourageants mais il semblait plus intéressant de considérer le profil de la rugosité (nombre de pics, fréquence des pics) que la valeur de R_a . Aucune mesure de rugosité sur des objets métalliques archéologiques ne semble avoir été publiée à notre connaissance.

Une étude comparative de la mesure de la rugosité sur la pierre montre tout l'intérêt de l'évaluation visuelle mais surtout tactile (Grissom, C.A. et al. 2000). Les auteurs montrent que l'évaluation tactile est cohérente avec les mesures effectuées par profilométrie, analyse d'image en lumière réfléchie, et absorption de micro-goutte. L'évaluation tactile présente en plus l'intérêt de rester utilisable dans une large gamme de rugosité. Toutefois l'évaluation tactile assortie de descripteurs verbaux est plus fiable

lorsqu'il s'agit de comparer deux états de surface entre eux que lorsqu'il s'agit d'évaluer un état de surface. Dans ce dernier cas, les observations des différents opérateurs sont moins concordantes. Pour cette raison, il préconise l'établissement d'échantillons standards de comparaison du type de ceux proposés par la norme ASTM (ASTM 1985).

Il nous semble intéressant de conserver cette méthode d'évaluation tactile de la rugosité qui nous semble suffisante pour la caractérisation de la corrosion. De plus cette méthode peut être employée sur de petites surfaces et nécessite bien sûr peu de matériel. L'échelle d'évaluation employée est peu détaillée mais semble suffisante pour donner une évaluation générale. Nous proposons de comparer la rugosité avec celle présentée par des papiers abrasifs.

Descripteurs primaires	Quantification ou qualification	Définition	Remarques
Lisse (<i>smooth</i>)	Très faible	Aspérités non décelables par évaluation tactile	Rugosité inférieure à celle des papiers abrasifs n°0 (ou n°1000)
Peu rugueuse (<i>slightly rough</i>)	Faible	Faibles aspérités décelables par évaluation tactile mais pas ou difficilement par l'évaluation visuelle.	Rugosité comprise entre celle des papiers abrasifs n°0 (ou n°1000) et n°100
Rugueuse (<i>rough</i>)	Forte	Fortes aspérités décelables par évaluation tactile et visuelle	Rugosité supérieure à celle des papiers abrasifs n°100
Irrégulière (<i>uneven</i>)	Très forte	Aspérités visibles trop grandes pour une évaluation tactile	

Tableau 6.31. Évaluation tactile de la rugosité.


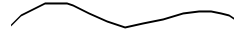


Descripteurs macroscopiques	Définitions	Observations
Sub-rectiligne (<i>straight or sub-rectilinear</i>) 	Ne présente pas d'ondulation sur la longueur observée	Lisse (smooth) est réservé à l'évaluation de la rugosité Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : interfaces CP2/CP3 et CP2/CP4
Onduleux (<i>wavy</i>) 	Présente des variations ou des ondulations dont la hauteur est faible par rapport à la longueur. Les angles sont supérieurs à 90°.	Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : interface CP4/CM Etrier en fer (Figure 6.9) : interface CP4i/Vi
Bosselé (<i>lumpy</i>) 	Présente des variations dont la hauteur et la longueur sont proches. Les angles peuvent être égaux ou inférieurs à 90°.	Etrier en fer (Figure 6.9) : interface CP3e/CP4i
Irrégulier (<i>ragged</i>) 	Présente des variations dont la hauteur et la longueur sont sans rapport. Les angles peuvent être variables.	Autre terme : brisé Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : interface CP3/CP4

Tableau 6.32 Profil de surface ou d'interface.

Profil de la surface et des interfaces

Le profil rend compte des caractères géométriques d'une surface ou d'une interface entre deux couches (Tableau 6.32). Le profil est l'intersection d'une surface ou interface avec un plan (plan de coupe). L'évaluation du profil de la surface ou de l'interface à partir d'une coupe transversale dépend beaucoup de l'angle de cette coupe avec la surface. Une évaluation correcte nécessite une coupe perpendiculaire. Si la coupe est oblique, il convient d'en tenir compte.

Il convient d'éviter les qualificatifs faisant directement référence à l'appréciation esthétique voire à l'émotion : agréable, plaisant (*pleasant*), affreux, vilain, laid (*ugly*), etc.

Les interfaces de type CP/CM ou CP/M peuvent être décrites selon une terminologie particulière déjà développée dans l'étude de la corrosion en milieu atmosphérique ou industriel : interface en forme de piqure, en forme de cratères, en forme de caverne, etc.

Transition entre strates

La transition entre deux strates est très importante. La forme géométrique de l'interface correspond au profil de l'interface ; mais ce profil ne rend pas compte de la manière dont la limite entre les strates est marquée. L'interface entre deux strates peut être clairement visible ou au contraire être progressive, voire diffuse (Tableau 6.33).

Par exemple sur la coupe transversale du miroir chinois en bronze (Figure 6.5), l'interface CP2/CP3 (entre les couches de corrosion CP2 et CP3) est sub-rectiligne mais aussi nette. L'interface CP3/CP4 est irrégulière et progressive car l'on observe des zones de la strate CP3 au sein de la strate CP4 et inversement. L'interface CP4/CM est ondulée et progressive pour la même raison.

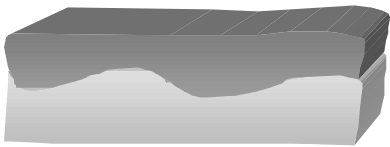
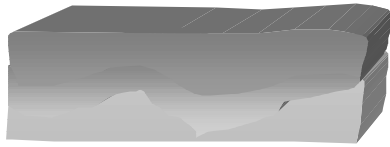
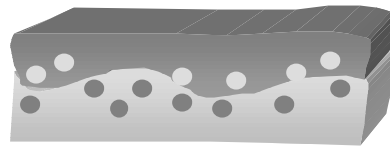
Descripteurs primaires	Définitions	Remarques
<p>Nette (<i>sharp</i>)</p> 	Transition très marquée entre les strates	Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : interfaces S/CP2, CP2/CP3.
<p>Diffuse (<i>diffuse</i>)</p> 	Transition peu marquée entre les strates.	Une zone de transition diffuse importante peut justifier une identification comme une strate supplémentaire. Étrier en fer (Figure 6.9) : interface CP3e/CP4i
<p>Progressive (<i>gradual</i>)</p> 	Transition marquée entre deux strates qui présentent une interpénétration	Une transition progressive peut être sub-rectiligne, ondulée, bosselée ou irrégulière Miroir chinois en bronze (Figure 6.5) : interfaces CP3/CP4.

Tableau 6.33 Transition entre strates : nature des interfaces.

Les strates de produits de corrosion sont des formations naturelles dont l'existence et l'état actuel résultent de l'évolution au cours du temps d'un métal ou de plusieurs métaux dans un environnement qui peut être le sol et sous l'action combinée de facteurs climatiques (température, humidité), physiques, chimiques ou biologiques. L'aspect et les propriétés des strates CP en chaque point de l'espace sont la résultante de l'action des facteurs extérieurs mais aussi de leur évolution (évolution propre ou liée aux changements dans les caractéristiques de l'environnement, voir le mécanisme de vieillissement décrit par L.Robbiola). Ces évolutions nécessitent d'accorder une attention particulière aux transitions entre les strates, notamment entre les strates CP car ces interfaces sont le lieu de réactions entre les produits de corrosion.

Adhérence

L'adhérence (*adhesion*) entre différentes strates est évaluée grâce à un moyen mécanique (séparation à la brosse, au scalpel, etc.) (Tableau 6.34).

L'évaluation de l'adhérence d'une strate sur une autre ne peut être évaluée que si les strates présentent une cohésion suffisante pour subir le test de séparation. L'adhérence d'une couche pulvérulente ne pourra être évaluée en raison de sa fragmentation propre.

Descripteurs primaires	Définitions	Observations
Non-dissociable (<i>unseparable</i>)	Les strates ne peuvent être séparé à l'aide d'une lame fine (scalpel)	Les strates ne se séparent pas mais peuvent éventuellement se fragmenter
Adhérente (<i>adherent</i>)	Les strates peuvent être difficilement séparées à l'aide d'une lame fine (scalpel)	Les strates se séparent (avec ou sans fragmentation) et l'interface présente des zones de séparation nette avec des arrachements possibles
Peu adhérente (<i>loosely adherent</i>)	Les strates peuvent être facilement séparées à l'aide d'une lame fine (scalpel)	Les strates se séparent (avec ou sans fragmentation) et l'interface présente des zones de séparation nette sans arrachement de l'une ou l'autre couche
Non-adhérente (<i>non-adherent</i>)	Les strates se séparent sans intervention particulière	

Tableau 6.34. Échelle d'adhérence de l'interface.

6. 4 Structures de corrosion

6.4.a Notion de structure

La structure stratigraphique de la corrosion représente la manière dont les différentes strates (dont les couches de corrosion et le noyau métallique) sont organisées ou disposées entre elles.

Une distinction doit être établie entre une structure horizontale et une structure verticale :

- La structure horizontale décrit l'organisation des strates parallèlement à la surface, c'est-à-dire soit sur la surface corrodée, soit latéralement sous la surface corrodée ;
- La structure verticale décrit l'organisation des strates perpendiculairement à la surface corrodée.

La structure de la corrosion peut présenter les deux types de structure : cela est le cas d'une corrosion constituée de plusieurs couches de corrosion interrompues localement par des pustules de corrosion : on parlera de structure horizontale lorsque l'on s'intéressera à la position et aux relations entre la pustule et les couches de corrosion. On parlera de structure verticale lors de la description de l'empilement des couches de corrosion ou de la position de la pustule sur les strates inférieures (dont le métal corrodé).

La structure verticale de la corrosion peut être décrite à l'échelle macroscopique ou microscopique. Dans les deux cas, il est important de préciser les dimensions de la section de l'objet aux endroits décrits : dimensions de la section et nature de la section pleine, creuse.

Cette notion de structure est courante et l'usage de ce terme est déjà établi : L.Robbiola parle de structure de corrosion pour désigner une succession de couches de produits de corrosion (Robbiola, L. 1990, p24). Des auteurs comme J.M.Cronyn, D.A.Scott ou D.Watkinson ont présenté des schémas simplifiés de la stratigraphie de la corrosion qui correspondent à cette notion de structure en tant qu'organisation des strates (voir la première partie de ce mémoire) (Watkinson, D. 1983, p 87).

Il peut y avoir différentes structures de corrosion sur un même objet selon les zones repérées lors de l'évaluation de l'homogénéité du faciès de corrosion et lors de l'observation des strates. On peut ainsi décrire la structure complexe comme "structure bi-couche sur une structure intergranulaire".

Il sera possible de distinguer des évolutions d'une structure de corrosion. De même que L.Robbiola a défini des mécanismes de base, de régulation et de vieillissement, l'on peut qualifier une structure A dans un cas précis de structure de base qui évolue vers une structure de régulation A' puis vers une structure de vieillissement A".

La distinction entre structure et microstructure dépend du niveau de regroupement des strates : alors que la structure de la corrosion est l'organisation des strates au sein du matériau corrodé, la

microstructure est l'organisation interne à une strate (microstructure dendritique pseudomorphe d'une strate de type couche de corrosion, etc.).

Nous avons défini un type de strate CM afin de différencier la zone de pénétration des produits de corrosion dans le métal de la zone de métal sain et de celle des couches de corrosion. Dans cette logique, les structures de corrosion interdendritique et intergranulaire sont considérées comme des microstructures. Mais il est aussi possible de décomposer la strate CM en plusieurs strates : strates CP correspondant aux différents éléments stratigraphiques repérables et strate M. Dans ce cas, il s'agit d'une structure de corrosion intergranulaire.

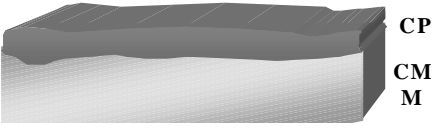
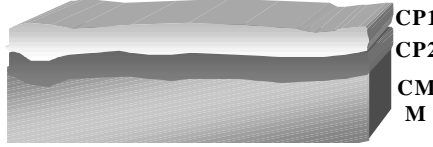
Une remarque similaire peut être faite à propos des structures et microstructures de bandes alternées.

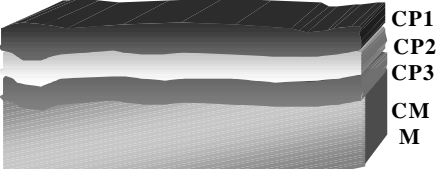
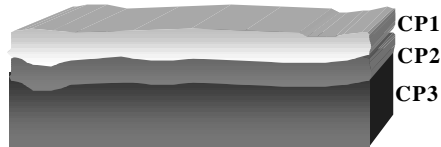
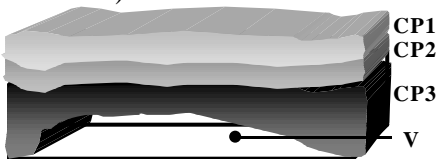
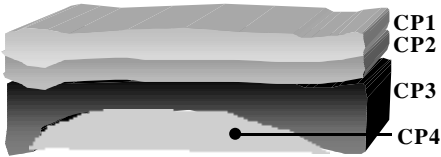
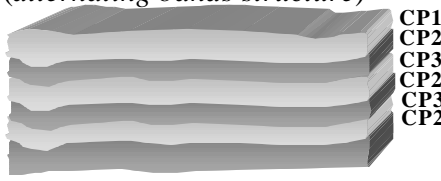
6.4.b Principales structures de corrosion

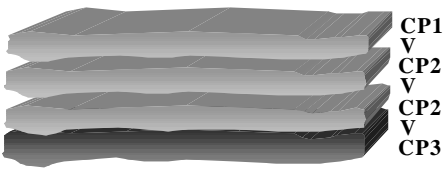
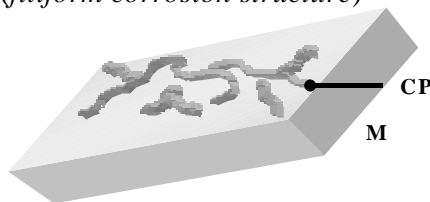
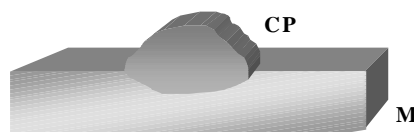
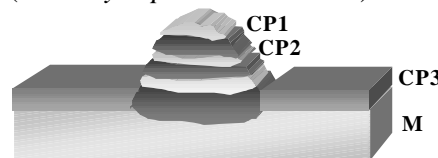
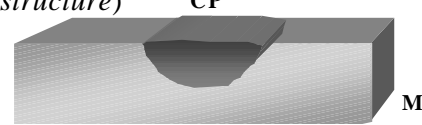
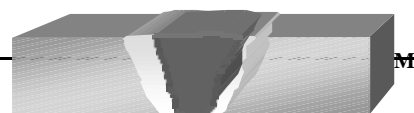
Nous proposerons ici une liste de structures déjà connues (Tableau 6.35). Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive et il est certain que de nouvelles structures seront reconnues comme significatives et décrites.

Les stratigraphies notées dans le tableau sont des exemples de stratigraphies possibles : il en existe bien d'autres. Rappelons que par convention, nous écrirons les stratigraphies verticales en séparant les strates par un point virgule (CP1e; CP2i ;CM), et les stratigraphies horizontales en séparant les strates par un tiret (CP1e-CP2e-De, ou CP3i-CM). Les éventuels codes secondaires supplémentaires seront séparés du code secondaire "interne" ou "externe" par une virgule (CP3i,c désigne la troisième strate de couche de corrosion en partant de la surface corrodée et indique qu'il s'agit d'une couche interne en position centrale dans la coupe transversale de l'objet).

De même nous représenterons les structures verticales dans un rectangle et les structures horizontales dans un parallélogramme oblique.

Structure de corrosion	Définitions	Remarques
Structure de corrosion monocouche <i>(single layer corrosion structure)</i> 	Une seule couche de corrosion recouvrant le noyau métallique Exemples de stratigraphies possibles : CPe ; CM CPe ; CM ; M CPe ; M	Cas de la structure de base du type I Robbiola de corrosion des bronzes.
Structure de corrosion bi-couches <i>(double-layer corrosion structure)</i> 	Présence de deux couches de corrosion Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; CP2i; CM; M De; CP1e; CP2i; M	Cas d'une structure évoluée de type I Robbiola de corrosion des bronzes

Structure de corrosion	Définitions	Remarques
<p>Structure de corrosion multi-couches avec noyau métallique (<i>multilayer with metal core corrosion structure</i>)</p> 	<p>Présence d'au moins trois couches de corrosion sur un noyau métallique Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; CP2i; CP3i; CM; M CP1e; CP2e; CP3i; CP4i; CM Se; CP1e; CP2i; CP3i; M</p>	<p>Structure très fréquente. Cas général de la structure de type II Robbiola de corrosion des bronzes.</p>
<p>Structure de corrosion multi-couches (<i>multilayer corrosion structure</i>)</p> 	<p>Présence d'au moins trois couches de corrosion Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; CP2i; CP3i CP1e; CP2e; CP3i ; Vi; CP4i; CP5i</p>	<p>Structure très fréquente des cas de pénétration totale de la corrosion</p>
<p>Structure de corrosion multi-couches creuse (<i>hollowed multilayer corrosion structure</i>)</p> 	<p>Présence d'au moins trois couches de corrosion avec vide central Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; CP2i; CP3i; Vi,c Se; De; CP1e; CP2i; CP3i; Vi,c</p>	<p>Fréquent sur les objets en fer forgé provenant de sols aérés ou de sites marins. Structure correspondant à une évolution de la structure de corrosion multi-couches</p>
<p>Structure de corrosion multi-couches avec cœur pulvérulent (<i>multilayer with powdery core corrosion structure</i>)</p> 	<p>Présence au moins de deux couches de corrosion avec vide central Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; CP2i; CP3i,c</p>	<p>Fréquent sur les objets en fer forgé ou en alliage cuivreux provenant de sols aérés.</p>
<p>Structure de bandes alternées (<i>alternating bands structure</i>)</p> 	<p>Présence de plusieurs couches de corrosion de nature différentes en position alternée Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; CP2i; CP3i; CP2i; CP3i CP1e; (CP2i; CP3i) n fois; CP4i, CM</p>	<p>Selon les cas, il est possible de considérer l'ensemble "(CP2i; CP3i) n fois" comme une seule strate : il s'agit alors d'une microstructure</p>

Structure de corrosion	Définitions	Remarques
<p>Structure de corrosion lamellaire (<i>lamellar corrosion structure</i>)</p> 	<p>Empilement de couches de corrosion, parfois de même nature, séparées par des vides</p> <p>Exemples de stratigraphies possibles : CP1e; V1e; CP2i; V2i; CP2i; V2i; CP3i CP1e; V1e; (CP2i; V2i) n fois; CP3i</p>	
<p>Structure de corrosion filiforme (<i>filiform corrosion structure</i>)</p> 	<p>Présence d'une couche de corrosion en forme de filament</p> <p>Exemples de stratigraphies possibles : CPe,fil-Me CP1e,fil-CP2e; M</p>	<p>Code secondaire proposé : "fil"</p>
<p>Structure de pustule mono-couche (<i>single layer pustule structure</i>)</p> 	<p>Une seule couche de corrosion en forme de pustule</p> <p>Exemples de stratigraphies possibles : CPe-Me (s.horizontale) et CPe;Me (s.verticale) CP1e-CP2e (s.h.) et CP1e; Mi et CP2e; Mi (s.v.)</p>	<p>Cas de la structure de la pustule d'un bronze décrite par Scott (Scott, D.A. 1994), que nous proposons d'appeler pustule type "Togati"</p>
<p>Structure de pustule multi-couches (<i>multilayer pustule structure</i>)</p> 	<p>Plusieurs couches de corrosion formant une pustule</p> <p>Exemples de stratigraphies possibles : (CP1e; CP2e) n fois - CP3e (s.horizontale) et (CP1e; CP2e) n fois ; Mi et CP3e; Mi (s.verticale)</p>	<p>Cas de la structure de la pustule d'un bronze décrite par Queixalos (Queixalos, I. 1986), que nous proposons d'appeler pustule type "Fort-Harrouard"</p>
<p>Structure de corrosion cratériforme (<i>crater-shaped corrosion structure</i>)</p> 	<p>Couche de corrosion située dans une cavité du noyau métallique ou d'une autre couche de corrosion en forme de cratère</p> <p>Exemples de stratigraphies possibles : CPe-Me (s.horizontale) et CPe; Me (s.verticale) CP1e; CP2i; CMi; Mi</p>	<p>Il peut y avoir une ou plusieurs couches de corrosion dans le cratère. Dans le cas de la structure de la corrosion active des ferreux et des bronzes, cette structure est souvent associée à une structure multi-couches</p>
<p>Structure de corrosion perforante (<i>perforating corrosion structure</i>)</p> 	<p>Couche(s) de corrosion ayant conduit à la disparition locale du boyau métallique</p> <p>Exemples de stratigraphies possibles :</p>	<p>Fréquente sur les objets en tôle en alliage cuivreux, plomb, aluminium, etc.</p>

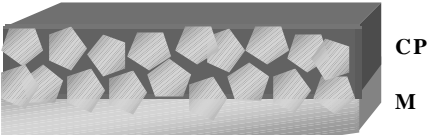

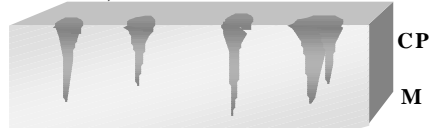
	CP1e - CP2e - Me (s.horizontale) et CP1e; CP2e ; Me (s.verticale similaire)	
Structure de corrosion	Définitions	Remarques
Structure de corrosion intergranulaire (<i>intergranular corrosion structure</i>) 	Présence de produits de corrosion dans les joints des grains Exemples de stratigraphies possibles : CM CPe; Me	Peut être considérée comme une microstructure d'une strate CM ou décomposée en une structure de type (CP)n; M
Structure de corrosion interdendritique (<i>interdendritic corrosion structure</i>) 	Présence de produits de corrosion dans les zones interdendritiques Exemples de stratigraphies possibles : CM CPe; Me	Même remarque.
Structure de corrosion transgranulaire (<i>transgranular corrosion structure</i>) 	Présence de produits de corrosion au sein des grains. Exemples de stratigraphies possibles : CM CPe; Me	Même remarque. Rare sur les objets archéologiques, généralement associée à un mécanisme de corrosion sous contrainte

Tableau 6.35 Principales structures de corrosion (liste non limitative).

Les structures peuvent être associées, et de fait elles le sont souvent dans le cas des objets archéologiques. Par exemple, les structures de corrosion intergranulaire, interdendritique, transgranulaire peuvent être associées verticalement avec d'autres types de structure de corrosion, par exemple mono-couche, bi-couches, etc. Par exemple une structure de corrosion multi-couches recouvrant une structure de corrosion intergranulaire (Figure 6.18, gauche) ou une structure de corrosion multi-couches recouvrant une structure de corrosion cratériforme (Figure 6.18, droite) ; cette dernière structure complexe se rencontre sur les bronzes et, selon la nature des couches de corrosion, peut être caractéristique d'une corrosion active.

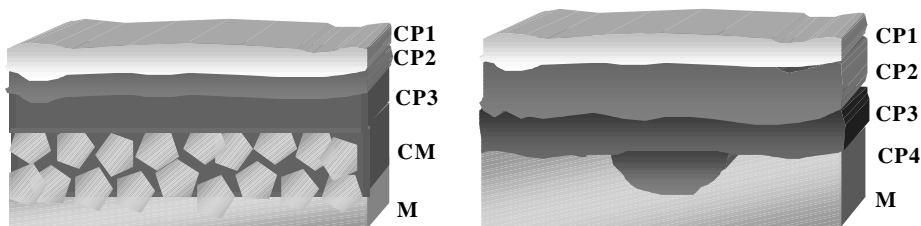


Figure 6.18 Exemples de structures complexes formées par association de plusieurs structures simples. A gauche, une structure de corrosion multi-couches recouvrant une structure de

corrosion intergranulaire. A droite, une structure de corrosion multi-couches recouvrant une structure de corrosion cratériforme.

Dans l'exemple du miroir en bronze chinois, on peut distinguer plusieurs structures verticales suivant les zones (Figure 6.5, de la gauche en bas, vers le haut à droite) :

- CP2e; CP3i; CP4i; CMi; Mi ;
- CP1e; CP2e; CP3i; CP4i; CMi; Mi ;
- CP2e; Vi; CP3i; CP4i; CMi; Mi ;
- Se; CP3i; CP4i; CMi; Mi ;
- Se; CP4i; CMi; Mi ;
- Se; CP2e; CP4i; CMi; Mi.

Ces stratigraphies ne sont pas toutes significatives et nous proposons de simplifier en retenant deux stratigraphies verticales : CP2e; CP3i; CP4i; CMi; Mi et Se; CP2e; CP4i; CMi; Mi.

De même, il est possible de déterminer les stratigraphies horizontales en comparant les couches sur un même niveau :

- CP1e - CP2e ;
- CP2e- Vi ;
- CP2e -S ;
- CP3i- Vi ;
- CP3i - CP4i.

On constate des liaisons entre le sédiment Se et la couche CP2e, et des liaisons entre les couches CP3i et CP4i. En revanche, les couches CP2e (rouge) d'une part et CP3i (verte) ou CP4i (orange) d'autre part ne sont jamais mitoyennes, mais superposées, et donc on ne constate pas de liaison CP2e - CP3i ou CP2e - CP4i.

Il peut sembler fastidieux et à première vue inutile de décomposer ces liaisons stratigraphiques horizontales ou verticales que l'on peut observer facilement sur cet exemple. Mais cette méthode trouvera son application dans l'étude des liaisons entre strates (dont les couches de corrosion) de cas de corrosion très complexes. Cette notation codée autorise l'exploitation informatique de telles données ; un tri informatique peut révéler la présence ou l'absence d'interfaces entre certaines strates.

La structure globale de la corrosion peut être décrite comme une structure multi-couches (voire bi-couches) recouvrant une structure de corrosion interdendritique.

Dans l'exemple du fragment d'étrier médiéval en fer, une analyse similaire conduit à décrire la structure de la corrosion comme une structure de corrosion multi-couches creuse.

Un exemple rare de structure de corrosion filiforme est révélé par la forme particulière des produits de corrosion à la surface d'un tube de cuivre métal de l'épave du Xantho (Figure 6.19).

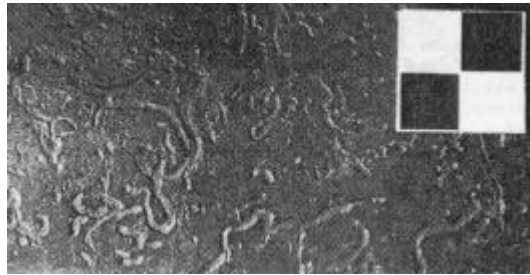


Figure 6.19 Structure filiforme due à des dépôts d'organismes marins (serpulid worms) sur un tube de cuivre de l'épave du Xantho (1872) (MacLeod, I.D. 1990, p 78).

6. 5 Types de corrosion

Le type de corrosion (*corrosion type*) représente le niveau descriptif le plus évolué. Il prend en compte la nature des strates et la structure de la corrosion.

Les types de corrosion généralement admis dans le domaine de la corrosion industrielle sont très généraux (corrosion uniforme, corrosion galvanique, corrosion caverneuse, corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion sélective, corrosion-érosion et corrosion sous contrainte). Nous avons déjà souligné leurs difficultés d'adaptation à notre sujet. Des auteurs comme D.Landolt ont eux-mêmes insisté sur l'insuffisance de ces désignations (Landolt, D. 1993, p 10).

Il nous semble donc important de pouvoir évoquer en quelques mots un cas complexe de corrosion et décrire ainsi le faciès de corrosion d'un objet en se référant à un cas déjà décrit et en précisant les différences éventuelles.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons rapporté les descriptions plus ou moins complètes de certains faciès de corrosion. Nous pouvons rappeler les exemples suivants :

- un canon en fonte de fer en milieu marin aéré de l'épave du Batavia, par N.A.North et I.D.MacLeod ;
- une feuille d'argent provenant de milieu terrestre du site d'Ur, par R.M.Organ ;
- la statue "A" en bronze de Riace provenant de milieu marin, par E.Formigli ;
- des objets en cuivre provenant de milieux anaérobies d'eau douce, par H.Born et F.Schweitzer ;
- une pustule sur une statuette en bronze appelée "Togati", par D.A.Scott ;
- une pustule sur une épingle en bronze du site de Fort-Harrouard, par I.Queixalos et L.Robbiola ;
- un clou en bronze du site de Nuzi, par R.J.Gettens et T.Chase ;
- un miroir chinois en bronze de la dynastie Sui, par T.Chase.

Le faciès de corrosion de ces objets a été plus ou moins précisément décrit avec, dans certains cas seulement, une explication du mécanisme de corrosion. C'est à dire du scénario physico-chimique ayant conduit du métal d'origine (plus ou moins connu et en partie supposé) au faciès présent de corrosion.

La proposition d'un mécanisme de corrosion est l'étape d'interprétation des types de corrosion reconnus. Ce niveau d'explication a été atteint dans le cas des bronzes par les mécanismes de corrosion, proposés par L.Robbiola, conduisant aux types I et II.

Mais il n'est pas indispensable de connaître le mécanisme de corrosion pour définir un type. La description du type de corrosion doit préexister à la reconnaissance du mécanisme puisqu'elle sert de base à son étude.

Comme nous l'avons expliqué en introduction, la méthode descriptive proposée ici a pour objectif de permettre la description du faciès de corrosion sans impliquer une interprétation des mécanismes physico-chimiques de corrosion.

Ainsi il devrait être possible de définir des types de corrosion d'après l'observation d'objets archéologiques corrodés. Ces types de corrosion seraient dans un second temps rattachés à un mécanisme de corrosion.

Selon une tradition déjà longue en archéologie consistant à nommer une culture ou un type d'après le nom du site à partir duquel la culture ou le type a été décrit, nous proposons par commodité de nommer les types de corrosion de la même manière. Nous disposons donc déjà d'une liste, bien sûr largement incomplète, de quelques types de corrosion ;

- Le type Batavia de la corrosion de la fonte de fer en milieu marin aéré ;
- Le type Ur de la corrosion de l'argent en milieu terrestre ;
- Le type Riace de la corrosion du bronze en milieu marin ;
- Le type Moorpatina de la corrosion du cuivre et du bronze en milieu anaérobie d'eau douce ;
- Le type Neuchâtel de la corrosion du bronze en milieu anaérobie d'eau douce ;
- Le type Togati de pustule sur le bronze ;
- Le type Fort-Harrouard de pustule sur le bronze ;
- Le type Nuzi de corrosion du bronze ;
- Le type Sui de corrosion du bronze coulé.

On remarque qu'il existe plusieurs types de corrosion pour une même famille de métal et un même milieu. Il est prévisible d'avoir ainsi plusieurs types de corrosion rendant compte des variations dans les mécanismes de corrosion (régulation et vieillissement) selon les métaux de base, leur structure métallurgique, leur traitement de surface, etc.

La diversité des cas de corrosion peut conduire à la description de nombreux types. Un travail ultérieur fondamental consistera à rassembler ces types et à les regrouper de manière cohérente selon des propriétés voisines ou leur évolution.

Ce mode de désignation est très utilisé dans beaucoup d'autres disciplines, comme les nombreuses spécialités médicales. Ceci facilite grandement les échanges entre personnes ne possédant pas le même niveau de connaissances d'un type particulier de symptôme ou d'affection par exemple.

Dans le cadre de la conservation-restauration des objets métalliques archéologiques, il nous semble important de développer un outil de description et d'échange qui puisse être précis et pratique, y compris au niveau international.

Chapitre 7 Localisation de la limite de la surface d'origine du Rouleau de cuivre de Qumrân

Dans ce chapitre, nous présentons une application des deux méthodes proposées : méthode de localisation de la limite de la surface d'origine et méthode descriptive de la corrosion.

Les différentes étapes de la description de la corrosion du rouleau de Qumrân sont présentées ci-dessous, notamment la détermination des éléments stratigraphiques et leur regroupement en strates d'après leurs caractères communs.

7. 1 Historique de l'objet et méthodologie

Parmi l'ensemble des manuscrits découverts au lendemain de la seconde guerre mondiale sur les rivages de la Mer Morte, le Rouleau de cuivre est le seul qui soit gravé sur une tôle de métal. Rédigé en hébreu, ce document est un important témoin de la Palestine du début de l'ère chrétienne (Figure 7.1).

Conservé au Musée d'Amman (Jordanie), le rouleau fut confié en 1992 au Laboratoire EDF-Valectra de Saint-Denis (France) par la Direction des Antiquités de Jordanie en vue d'une expertise de conservation-restauration et d'un traitement dans le cadre de la politique de mécénat technologique et scientifique d'Électricité de France (Bertholon, R. et al. 1995).

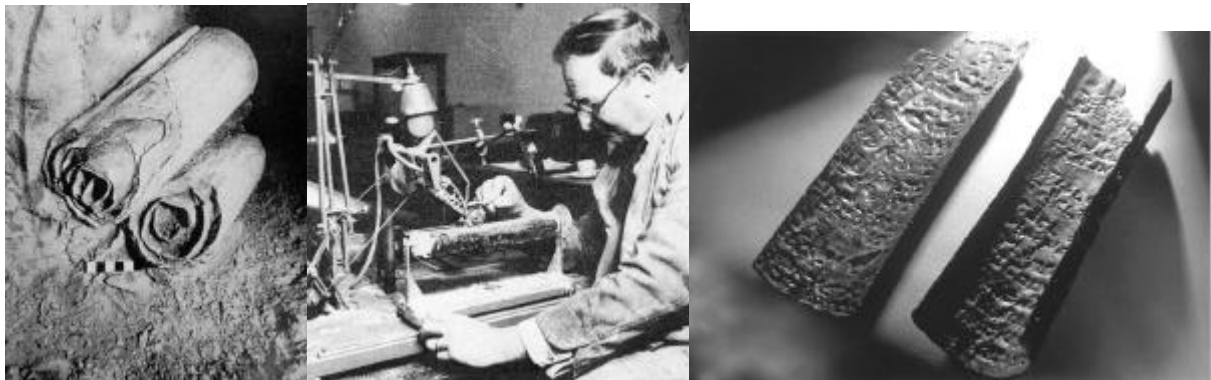


Figure 7.1 Le rouleau de cuivre de Qumrân. A gauche lors de sa découverte contre la paroi de la grotte 3Q en 1952. Au centre, lors de la découpe en 23 segments par H.W.Baker à Manchester en 1955. A droite, lors de la seconde restauration au Laboratoire EDF-Valectra à Saint-Denis en 1992. Photographies : gauche et centre (Allegro, J.M. 1959), droite (X.Renault-EDF).

7.1.a Etat de découverte et contexte archéologique et environnemental

Le rouleau de cuivre (n° d'inventaire de fouille : 3Q15) fut trouvé en 1952 dans la grotte n°3Q à proximité du site de Qumrân durant les prospections systématiques entreprises par l'École Biblique et Archéologique Française à la suite de la révélation de la découverte des premiers manuscrits (Baillet, M. et al. 1962).

Cette grotte est située comme les autres grottes du site dans l'étage inférieur de la falaise dominant la plaine littorale et la Mer Morte. La roche de la falaise est un calcaire compact du Cénomanien inférieur. Elle est constituée en partie de dolomie (carbonate double de Ca et Mg), constituant peu résistant aux pressions physiques, et donc susceptible d'effritements, mais aussi très peu soluble, ce qui limite les réactions chimiques possibles avec les objets déposés (communication personnelle du géologue J.Sapin).

L'état de découverte du rouleau consistait en deux feuilles de cuivre, enroulées et complètement minéralisées. Les deux feuilles étaient déposées l'une au-dessus de l'autre contre la paroi rocheuse à l'entrée de la grotte (Baillet, M. et al. 1962, p16). Elles étaient recouvertes par une fine couche poussiéreuse de débris provenant de l'altération de la roche. Le rouleau a donc été exposé aux brouillards salins matinaux dus à la proximité de la Mer Morte (Figure 7.1).

7.1.b *État de fabrication*

A partir de cet état de découverte, il est possible de reconnaître l'état de fabrication. Les deux feuilles formaient une seule tôle de métal base-cuivre d'environ 240cm de longueur et 28cm de large. Cette tôle était constituée de trois plaques de la même dimension, mises en forme par martelage probablement, et rivetées sur leurs extrémités.

Lors de la phase d'inscription, le texte a été écrit à l'aide d'un poinçon, les plaques reposant sur un support mou. Leur revers présente en effet un relief correspondant à l'enfoncement de l'avvers. La face inscrite correspond à ce que l'on nommera la face interne du rouleau.

Cet état correspond très probablement à l'état de fabrication à la fin de la période de création.

7.1.c *État d'utilisation*

En ce qui concerne la période d'utilisation, il est difficile de connaître la fonction exacte du rouleau, ni la durée de cette période.

La lecture du texte effectuée après sa première restauration (cf. infra.) montre qu'il s'agit d'une liste de cachettes où sont déposées de très grandes quantités de matériaux précieux (environ 26 tonnes d'or et 65 tonnes d'argent, des aromates et autres objets de valeur). Voici un exemple d'indications tirées de la traduction du texte par J.T.Milik en 1962 : " Entre les deux tamaris qui sont dans la vallée d'Achon, au milieu entre eux, creuse trois coudées ; là, il y a deux marmites pleines d'argent. Dans la Fosse Rouge située près de la sortie de (la source de) ha-'Asla : deux cents talents d'argent." (Baillet, M. et al. 1962, p 213).

Les interprétations concernant ce texte sont diverses, tant en ce qui concerne la réalité de ce "trésor" ou son caractère symbolique et sa provenance, qu'en ce qui concerne sa datation (voir Milik dans Baillet, M. et al. 1962; Kuhn et Rabin dans Dupont-Sommer, A. 1968; Laperrousaz, E.M. 1976; Harper, J.E. 1993; Lehman, M.R. 1993; McCarter, K., Jr. 1993; Laperrousaz, E.M. 1997).

On retrouve sur le rouleau un seul trou pouvant avoir servi à accrocher les plaques. Mais ce trou est situé au milieu de l'une des extrémités et la suspension des plaques à l'aide de ce trou ne permet pas de lire le texte qui se trouve alors orienté verticalement. Il est d'ailleurs probable qu'une telle liste n'était pas faite pour être affichée.

Ultérieurement, l'ensemble des plaques fut roulé en commençant à une extrémité à la manière des rouleaux de peau découverts dans les autres grottes, la face inscrite se trouvant à l'intérieur du rouleau. En raison des variations d'élasticité des plaques de cuivre martelées, l'enroulement n'a pas été régulier et l'un des assemblages par rivets s'est rompu. Il s'est poursuivi sur la partie restante en commençant par l'autre extrémité et formant ainsi une deuxième feuille.

L'on ne peut savoir quelle durée sépare la fin de la phase d'inscription de la phase d'enroulement des plaques, ni quelle durée sépare cette dernière de l'abandon dans la grotte.

7.1.d *État d'origine*

En supposant que le rouleau est resté en place à l'endroit où il a été trouvé, l'on pouvait déjà connaître quelques informations sur son état d'origine d'après l'état de découverte : les deux feuilles formaient deux rouleaux distincts de métal à base-cuivre, déposés l'un au dessus de l'autre (dans la suite du texte, on parlera du rouleau par commodité pour désigner l'ensemble de ces deux fragments enroulés).

A ce stade de l'étude, on ne connaissait pas du matériau d'origine la composition précise du métal, la présence ou non d'un traitement de surface ou d'une oxydation naturelle.

De l'aspect de surface, on ne connaissait pas l'éclat, la brillance, la couleur, ni la rugosité. De la forme, on pouvait connaître avec une bonne approximation les dimensions de longueur et de largeur mais l'épaisseur de la tôle ainsi que le détail des caractères étaient inconnus.

7.1.e État de première conservation-restauration

Dès sa découverte, se posait le problème de la lecture des inscriptions. Après plusieurs tentatives de restauration, les deux fragments du rouleau furent confiés en 1955 à H.W.Baker du College of Science and Technology de l'Université de Manchester (Baker, H.W. 1956). Après une première consolidation, ils furent découpés minutieusement en 23 segments partiellement cylindriques (Figure 7.1 et Tableau 7.1). Cette intervention lourde, réalisée avec beaucoup de prudence, permit la première lecture des inscriptions et assura avec succès la conservation de ce document durant 40 ans.

1955 Traitement au laboratoire de Manchester pour chacun des 23 segments
<ul style="list-style-type: none">• nettoyage mécanique des poussières et des concrétions de la face externe• montage sur un axe en acier et scellement par du plâtre• élimination des traces de résine cellulosique par lavage à l'acétone• consolidation par une résine époxyde légèrement diluée dans le toluène (Araldite 102/durcisseur Araldite 951), chauffage à 40°C• collage des fragments par du nitrate de cellulose (Durofix)• collage de bandes de renfort en polyméthacrylate de méthyle (Perspex) par du nitrate de cellulose (Durofix) et renforcement par une couche de résine époxyde (Araldite)• découpe à la scie circulaire à vitesse rapide• nettoyage à la brosse de Nylon• nettoyage mécanique des produits de corrosion de la face interne• consolidation de surface par une solution de polyméthacrylate de méthyle (Perspex) dans le chloroforme• photographies• confection d'un support pour le Musée d'Amman
1977 Expertise technique (Oddy, W.A. 1977)
Sans date : recollages ponctuels de fragments, pose de renforts en toile de couleur verte

Tableau 7.1 : Résumé des traitements antérieurs à 1992 du rouleau de cuivre de Qumrân.

Quelques interventions de consolidation et de collage ont eu lieu durant cette phase d'exposition des 23 segments au Musée d'Amman mais elles n'ont pas été documentées.

7.1.f État de seconde conservation-restauration

Une expertise conduite en 1992 conclut à la nécessité d'une nouvelle intervention de conservation-restauration (Bertholon, R. 1995). En près de quarante ans les matériaux de consolidation avaient vieilli et les manipulations successives avaient provoqué des dégradations mécaniques. Le doublage à base de résine époxyde n'assurait plus de soutien mécanique suffisant et la colle nitrocellulosique s'était acidifiée. Le collage et la consolidation ont été refaits et quelques zones ponctuelles nettoyées (Bertholon, R. et al. 1998,p 127). Parallèlement aux interventions de conservation-restauration, ont été réalisés en 1994 une prise d'empreinte des inscriptions et un tirage galvanoplastique des trois plaques (Bertholon, R. et al. 1995; Lacoudre, N. et al. 1997).

7.1.g Méthodologie des examens et analyses

L'étude de la localisation de la limite de la surface d'origine a été conduite sur des fragments préalablement à la seconde conservation-restauration : l'état du rouleau peut être défini comme "l'état de fin de la première phase d'exposition au Musée d'Amman 1956-1992" qui correspond à l'état de première conservation-restauration modifié par l'exposition et les interventions ultérieures.



Figure 7.2 Segments n°8 à gauche et n°22 à droite du rouleau de cuivre de Qumrân : état de fin de la première phase d'exposition au Musée d'Amman 1956-1992 (mires de 10 cm, Photographie C.Formet-EDF-GDL). Les études ont été conduites sur des fragments de ces deux segments et du segment n°9.

La caractérisation physico-chimique des matériaux de restauration et du métal minéralisé a été effectuée selon la démarche suivante :

- Observation visuelle en lumière blanche (loupe binoculaire x10, vidéo-microscope x25 à x175) des surfaces des segments et des tranches de fragments de plusieurs segments ;

- Radiographie X (Philipps Scanray DOA-300) et traitement d'image (numériseur Système Entraigues, logiciels Matlab et Photo-Magic) ;
- Analyse de prélèvements mécaniques de produits minéralisés par diffraction des rayons X (générateur Philipps PW1130/90, goniomètre PW1820, baie de contrôle PW1710, logiciel Siemens Diffrac-AT) et fluorescence X (Philips PW1404 spectrometer) ;
- Observation par microscopie électronique à balayage des surfaces des segments 5, 10, 15 et 19 (MEB Leica Stréréoscan 360 FE) ;
- Caractérisation structurale, par microscopie électronique à balayage couplée à un système de spectrométrie X de coupes de fragments issus du segment n°9 (Camebax SX50) et du segment 22 (Jeol T330A, Tracor-Northern series II) ;
- Nettoyage mécanique local à l'aide d'un scalpel et d'un stylo à ultrasons (EMS Piezon Master 400) ;
- Examen photo électrochimique : la procédure suivie est identique à celle décrite dans (Ammeloot, F. et al. 1995), (Sutter, E.M.M. et al. 1995). Les fragments du rouleau (0,1 cm²) ont été montés sur une électrode de cuivre avec de la laque d'argent pour assurer un bon contact électrique et enrobés dans une résine inerte. Ils sont ensuite polis pour faire apparaître uniquement la couche de corrosion interne et placés pour la mesure pendant quelques minutes dans une solution de NaCl 0,5 M.

7. 2 Description de la corrosion

7.2.a Caractérisation du faciès de corrosion

Le faciès de corrosion est majoritairement très homogène sur l'ensemble des 23 segments et sur la totalité de la surface de chaque segment : la surface corrodée est de couleur verte et présente un même aspect de surface. On distingue néanmoins des zones de couleur grise avec un relief plus important sur quelques segments dont le n°8 (Figure 7.2). Rappelons que la surface corrodée est une surface déjà modifiée par la première intervention de conservation-restauration. On retiendra la présence de deux zones de corrosion appelées respectivement "zone verte" et "zone grise".



Figure 7.3 Radiographie X du segment n°11 du rouleau de cuivre de Qumrân (Radiographie EDF-GDL, Laboratoire EDF-Valectra).

L'extension de la corrosion est totale car l'ensemble de la surface des 23 segments du rouleau est transformé par la corrosion (Tableau 7.2).

La pénétration de la corrosion est également totale. Premièrement l'observation des cassures et des bords des segments montre une minéralisation du métal sur toute l'épaisseur. Deuxièmement, l'examen des radiographies X ne révèle pas de présence de métal sur aucune zone (Figure 7.3). On peut en revanche constater l'étendue des fissures qui révèlent le comportement fragile du matériau qui ne serait pas compatible avec un noyau métallique subsistant. Troisièmement l'examen au détecteur de métal est négatif.

Une évaluation de la minéralisation par la mesure de la densité n'était pas possible en raison de la présence d'un doublage important de résine thermodurcissable au dos des segments.

Désignation de l'objet	Rouleau de cuivre, segments n°8, n°9 et n°22
Dimensions maximales (cm)	L x l n°8 : 28,6 x 6,5 ; n° 9 : n°22 : 26,5 x 4,8
Provenance ou attribution	Site de Qumrân, grotte 3Q, fouilles EBAF 1952
Datation	Ier ap.J.-C. / IIe ap.J.-C.
Contexte archéologique	Cachette
Environnements d'abandon	milieu atmosphérique, poussière de calcaire dolomitique, possibilités brouillards salins
Environnements post-découverte	Laboratoires (Angleterre), Musée d'Amman (Jordanie)
Métaux et autres matériaux	Alliages de cuivre, résines synthétiques (matériaux de consolidation)
Structure métallurgique	inconnue
Techniques de fabrication	martelage (supposé)
Techniques de décors	inscription d'un texte par repoussé.
Altération mécanique	Fissuration importante
Fragmentation	importante
Facès de corrosion	
Extension de la corrosion	totale
Pénétration de la corrosion	totale
Homogénéité/hétérogénéité	majoritairement très homogène, présence locale d'une zone grise sur quelques segments, pas de localisation particulière a priori
Zones	2 : zone verte (majeure partie de la surface), zone grise (localement)
Épaisseur totale des couches de corrosion et dépôts	n°22 avec doublage en résine : entre 0,92 et 2,35 mm; sans doublage en résine : entre 0,74 et 1,88 mm (estimée)

Tableau 7.2 Identification de l'objet et faciès de corrosion du rouleau de cuivre de Qumrân.

7.2.b Détermination des éléments stratigraphiques

Zone verte

L'observation de la surface corrodée montre la présence de quelques éléments stratigraphiques identifiés a priori comme des sédiments (s-a à s-f) ou comme des couches de corrosion : une couche verte cp-a et une couche noire (cp-c) située au-dessous qui apparaît en plusieurs endroits (Figure 7.4). L'observation des bords des cassures montre que la couche verte ne repose pas sur la couche noire cp-c mais en est séparée par une couche de couleur rouge profond que nous nommerons cp-b qui n'est pas visible sur les photographies. Ceci permet de visualiser une première stratigraphie (horizontale et verticale) de ces éléments stratigraphiques Figure 7.5.

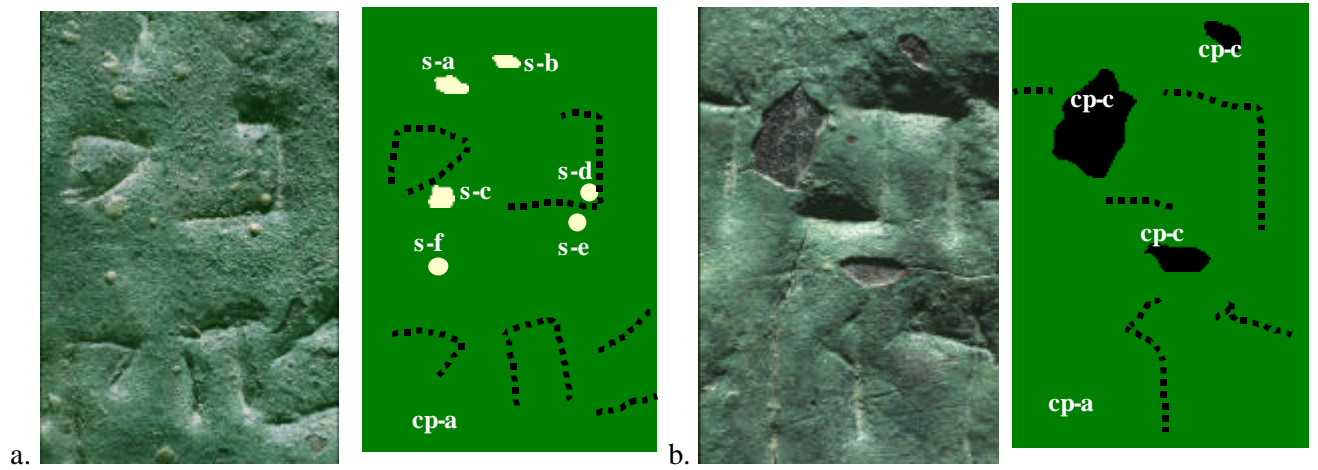


Figure 7.4 Vue de deux secteurs de la zone verte de la surface des segments du rouleau de Qumrân (largeurs des images 3 cm, Photographie C.Formet EDF-Valectra).

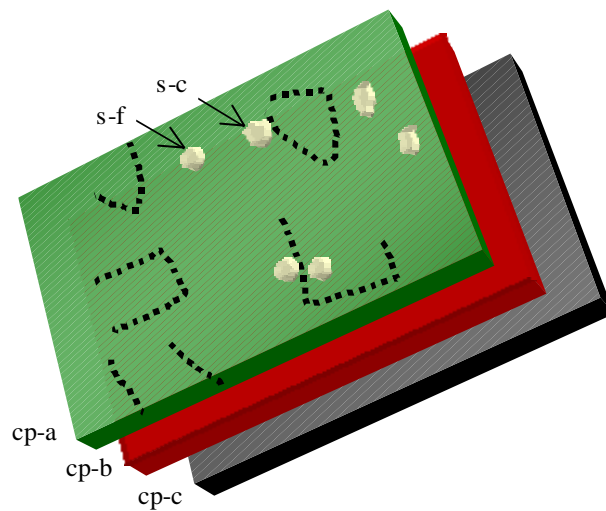


Figure 7.5 Visualisation des éléments stratigraphiques repérés à partir de l'observation de la surface corrodée de la zone verte.

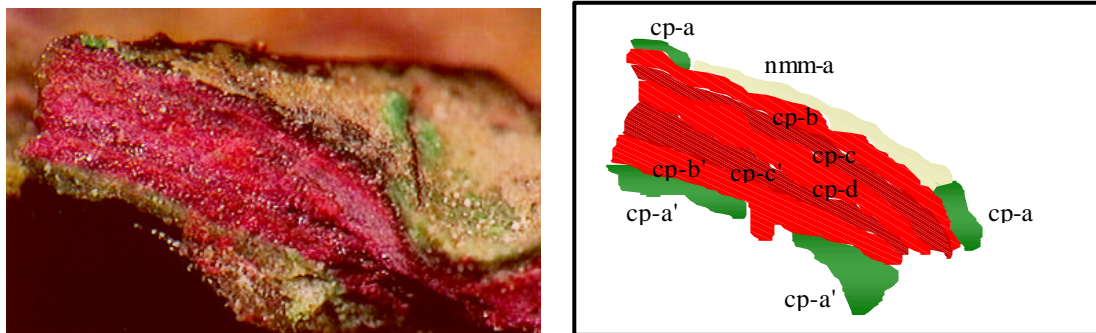


Figure 7.6 Observation à la loupe binoculaire d'une cassure (x 175) (Photographie R.Bertholon-EDF-Valectra).

L'observation à la loupe binoculaire (x 175) de la coupe transversale sur une cassure révèle la présence de plusieurs éléments stratigraphiques dont certains peuvent être rapprochés de ceux déjà repérés lors de l'observation de la surface. Des différences de couleur et de brillance permettent de proposer un deuxième découpage en éléments stratigraphiques.

La continuité de la couche verte permet de considérer un seul élément stratigraphique cp-a. De même, la première couche rouge correspond à l'élément stratigraphique cp-b déjà repéré, et la deuxième à l'élément stratigraphique cp-c qui apparaissait noir lors de l'observation de la surface corrodée. L'observation d'une cassure révèle la présence d'un quatrième élément stratigraphique cp-d présent au centre du matériau corrodé.

On retrouve une disposition similaire sur l'autre face. Nous ne tiendrons pas totalement compte de cette apparente symétrie avant de décrire les caractères de chaque élément stratigraphique et nous considérerons les couches de l'autre face comme d'autres éléments stratigraphiques indicés par rapport à ceux de la première face : cp-a', cp-b', cp-c'. L'élément stratigraphique nmm-a est identifié comme des particules de sédiments pris dans la résine de consolidation datant de la première conservation-restauration (Tableau 7.1) : ces particules ont pu être agglomérées lors de la consolidation. Ceci justifie l'identification l'attribution du type nmm (matériau non-métallique) de cet élément stratigraphique.

L'examen en microscopie optique d'un fragment après inclusion dans une résine métallographique et polissage permet de préciser les éléments stratigraphiques déjà repérés. Ces éléments n'apparaissent plus homogènes à cette échelle et l'on doit poursuivre le découpage en éléments stratigraphiques supplémentaires. Afin d'assurer la cohérence avec les descriptions à l'échelle macroscopique, on conserve les indices déjà définis.

Ainsi l'élément stratigraphique cp-b est décomposé en trois éléments :

- cp-b.1 correspondant à la zone de couleur noire près de l'interface avec cp-a ;
- cp-b.2 correspondant aux zones de couleur rouge foncé ;
- cp-b.3 correspondant aux zones de couleur rouge.

De même pour cp-c :

- cp-c.1 correspondant à la zone de couleur rouge foncé près de l'interface avec cp-b.3 ;
- cp-c.2 correspondant à la zone de couleur rouge ;
- cp-c.3 correspondant à une nouvelle zone de couleur rouge foncé.

La couche située au cœur du matériau corrodé a été considérée comme un seul élément stratigraphique poreux et non comme deux éléments dont l'un correspondrait aux cavités (l'on aurait alors cp-d et v-a).

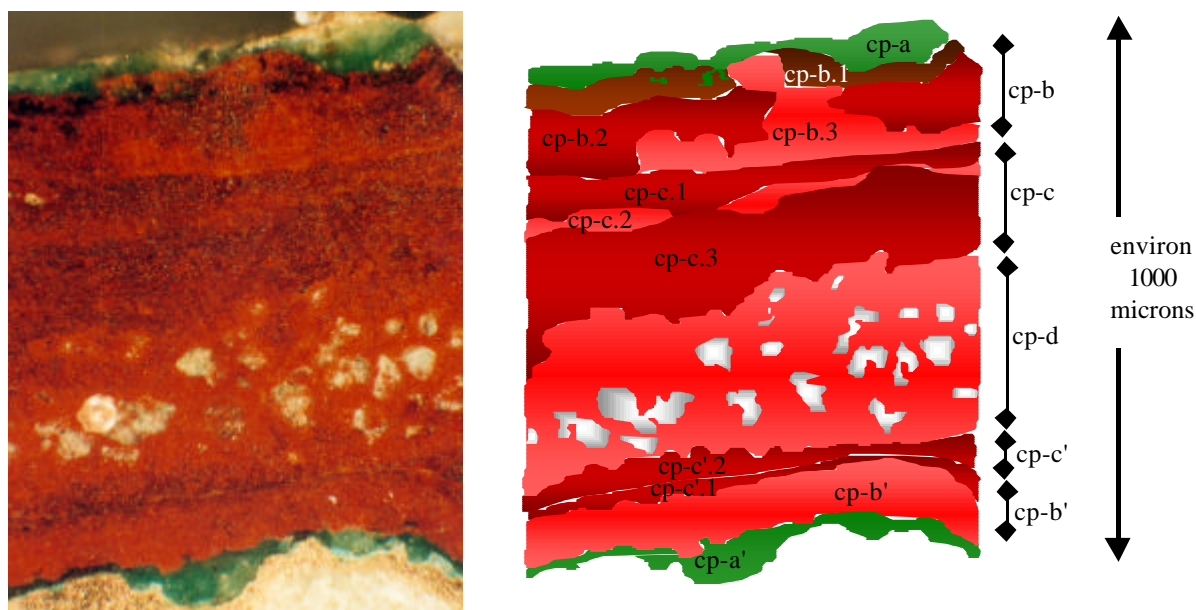


Figure 7.7 Coupe transversale d'un fragment du segment n° 22 (x200). La face interne inscrite du rouleau est en haut de l'image (Photographie L.Robbiola, dessin R.Bertholon).

Dans cette présentation, le découpage s'effectue essentiellement à l'aide de caractères visuels car l'élaboration de cette méthode descriptive a été réalisée postérieurement à l'étude du rouleau de

Qumrân. Mais lors d'une observation normale, la sélection des éléments stratigraphiques s'effectue à l'aide des nombreux caractères retenus.

Mais il reste que dans tous les cas, le découpage résulte d'un choix raisonné qui peut ne pas s'avérer pertinent. La justesse ou la fidélité d'une description dépend d'abord de cette étape et ensuite du regroupement en strate selon une caractérisation fidèle des éléments stratigraphiques.

La couleur noire de l'élément stratigraphique cp-c repéré lors de l'observation de la surface corrodé provient de la couleur rouge foncé de l'interface supérieure de cp-c.1.

Avant de caractériser ces éléments stratigraphiques, il nous faut examiner la zone grise.

Zone grise

En raison de la situation des zones grises au centre des segments, il n'a pas été possible d'observer ces zones en coupes transversales. Un sondage mécanique par meulage à l'aide de meulettes diamantées a été effectué. Nous présentons les photographies réalisées lors du nettoyage d'une partie de la zone grise sur le segment n°8, nettoyage qui avait pour objectif de révéler les lettres masquées de l'inscription.

Le sondage mécanique par meulage montre que la croûte visible sur la partie inférieure du segment 8 (voir Figure 7.2), identifiée à priori comme un élément stratigraphique de type sédiment et désigné par s-h, repose directement sur une couche fine de couleur noire (Figure 7.8, a.). Sous cette couche, se trouve une couche de couleur rouge (Figure 7.8, c.).

On remarque que l'abrasion progressive du sédiment s-g fait apparaître la forme caractéristique d'une lettre de l'inscription (Figure 7.8, b.). En effet cet élément stratigraphique repose sur l'élément cp-c et le profil particulier de l'interface s-g/cp-c correspond à une forme de lettre. Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude des marqueurs. L'élimination de l'élément s-h dans les creux de la couche cp-c rend la forme de la lettre moins visible sur la photographie en raison de la disparition d'un contraste coloré, mais rend la forme de la lettre visible plus facilement en lumière rasante.

D'autre part l'observation des liaisons stratigraphiques sur les bords de l'élément s-h, montre que la couche noire correspond à l'élément cp-c déjà repéré. Cet élément se prolonge sous les éléments cp-a et cp-b. L'élément de sédiment s-h est adjacent à l'ensemble cp-a et cp-b.

De plus l'observation plus fine de la stratigraphie permet d'interpréter la présence d'une couche rouge sous la couche noire. Il s'agit respectivement des éléments stratigraphiques cp-c. et cp-c.2 (Figure 7.7).

Ceci permet de proposer un schéma stratigraphique pour la zone grise (Figure 7.9).

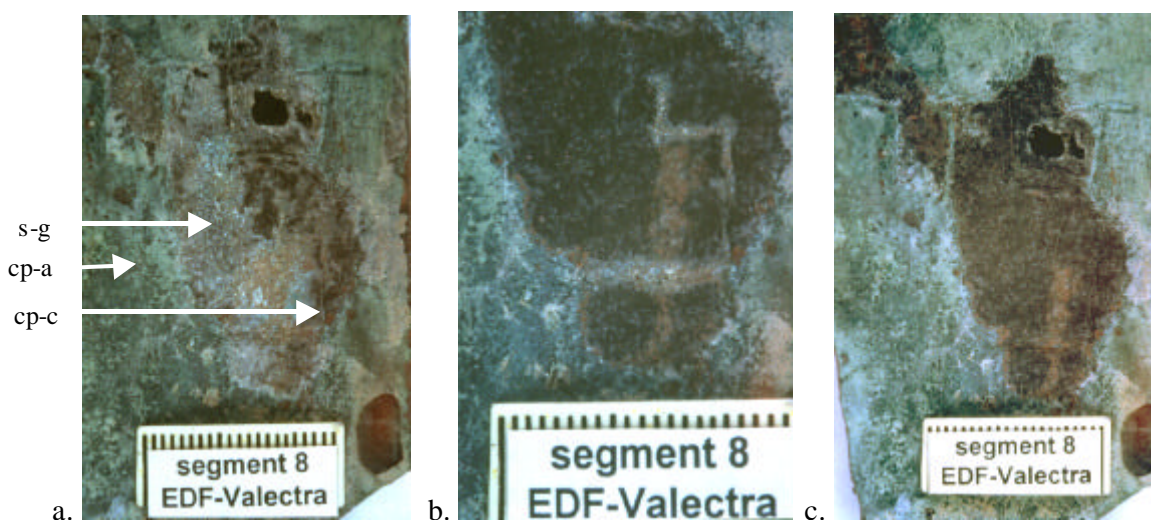


Figure 7.8 Nettoyage mécanique de la zone grise située au bas du segment n°8 (voir Figure 7.2). a. en cours de nettoyage. b. la couche grise est éliminée laissant apparaître la couche sous-jacente de couleur noire avec du rouge, le creux des lettres est encore remplie par la

couche grise. c. après nettoyage mécanique, les lettres ne sont plus visibles en raison de l'éclairage zénithal de la photographie (Photographie R.Bertholon-EDF-Valectra).

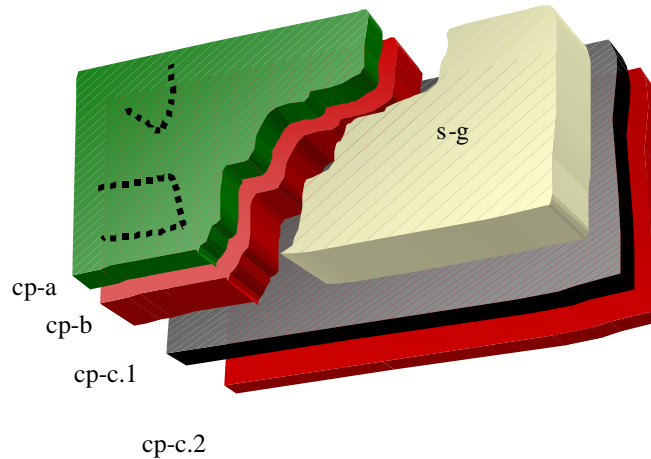


Figure 7.9 Visualisation des éléments stratigraphiques de la zone grise et de leur situation par rapport à la zone verte.

Morphologie et microstructure des strates

Strates	Strates min.	Élém. strati.	Morphologie	Continuité	Dimensions L. x l. x ep.	Microstructure (macro ou micro)
S1e		s-a à s-f	nodule, croûte fine	dispersée	L 1 à 3 mm ep. environ 1 mm	compacte (macro)
S2e		s-g	croûte épaisse	isolée	ep. < 2 mm	compacte (macro)
CP1e		cp-a	croûte épaisse	continue	ep. variable < 100µm	massive (micro x 200)
CP2i			couche	continue	ep. 80 à 150 µm	massive (micro x 200)
	CP2.1i	cp-b.1	couche	discontinue	ep. var. < 40 µm	massive (micro x 200)
	CP2.2i	cp-b.2 cp-c'.1	couche	discontinue	ep. var. < 160 µm	massive (micro x 200)
	CP2.3i	cp-b.3 cp-b'	couche	discontinue	ep. var. < 160 µm	massive (micro x 200)
CP3i			couche	continue	face inscrite : ep. 230 à 270 µm face non inscrite : ep. 50 à 80 µm	massive (micro x 200)
	CP3.1i	cp-c.1 cp-c.3 cp-c'.2	couche	continue	idem	massive (micro x 200)
	CP3.2i	cp-c.2	couche	discontinue	ep var. < 50 µm	massive (micro x 200)
CP4i		cp-d	couche	continue	ep 190 à 270 µm	massive (micro x 200)
NMM1e		nmm-a	croûte fine	discontinue	non mesurée	non déterminée

Tableau 7.3 Morphologie et microstructure des strates (et des éléments stratigraphiques).

7.2.c Caractérisation des éléments stratigraphiques et des strates

Nous obtenons les éléments stratigraphiques suivants : s-a à s-f, s-g, cp-a, cp-b.1, cp-b.2, cp-b.3, cp-c.1, cp-c.2, cp-c.3, cp-d, cp-a', cp-b', cp-c'.1, cp-c'.2 et nmm-a.

Pour ne pas alourdir les tableaux de caractérisation, nous présentons les caractères de ces éléments stratigraphiques regroupés en strates en mentionnant ceux qui les composent. La justification du regroupement en strate sera discutée avec la présentation de la structure de la corrosion (cf.infra.).

La microstructure des agrégats cristallins est qualifiée de massive à l'échelle macroscopique. L'observation au microscope électronique de l'interface CP2i/CP3.1i montre une variation de la dimension des cristaux de cuprite (cf. infra). Cette interface, bien visible en image d'électrons rétrodiffusés à faible grossissement (Figure 7.21, gauche), s'avère difficile à voir à l'échelle de quelques µm en image d'électrons rétrodiffusés et presque impossible en image d'électrons secondaires (Figure 7.10).

Couleur des strates

Strates	Strates min.	Élém. strati.	Couleur	Brillance matité	Eclat	Fluo X	Opacité R X
S1e		s-a à s-f	gris jaune pâle	matte	résineux (1)	non	faible
S2e		s-g	gris jaune pâle	matte	résineux (1)	non	faible
CP1e		cp-a	vert vif	matte	résineux (1)	non	faible
CP2i			rouge	non observable	non observable	non	faible
	CP2.1i	cp-b.1	rouge et noir	non observable	non observable	non	faible
	CP2.2i	cp-b.2 cp-c'.1	rouge profond	non observable	non observable	non	faible
	CP2.3i	cp-b.3 cp-b'	rouge vif	non observable	non observable	non	faible
CP3i			rouge profond	non observable	non observable	non	faible
	CP3.1i	cp-c.1 cp-c.3 cp-c'.2	rouge profond	non observable	non observable	non	faible
	CP3.2i	cp-c.2	rouge vif	non observable	non observable	non	faible
CP4i		cp-d	rouge vif et blanc	non observable	non observable	non	faible
NMM1e		nmm-a	brun clair	brillante	résineux (1)	non	faible

Tableau 7.4 Couleur et propriétés optiques des strates (et des éléments stratigraphiques) du rouleau de Qumrân. (1) éclat peut être dû à la présence de la résine de consolidation.

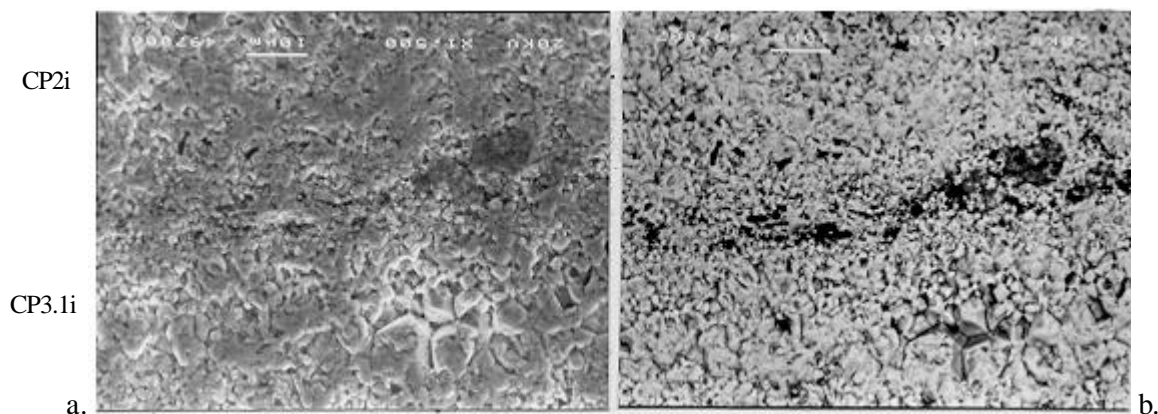


Figure 7.10 Interface CP2i/CP3.1i vue au MEB (x 500, largeur des images 90 μm , photographies L.Robbiola). a. image en électrons secondaires, b. image en électrons rétrodiffusés.

Composition des strates

La composition élémentaire des strates a été établie d'après les cartographies de répartition des éléments obtenue par spectrométrie d'émission de fluorescence des rayons X. Les éléments recherchés sont : cuivre, oxygène, étain, fer, chlore, silicium, aluminium, carbone, calcium et magnésium (pour la face externe non inscrite), phosphore, soufre et plomb.

Le phosphore, le soufre et le plomb n'ont pas été détectés. Les cartographies des autres éléments sont présentées ci-dessous.

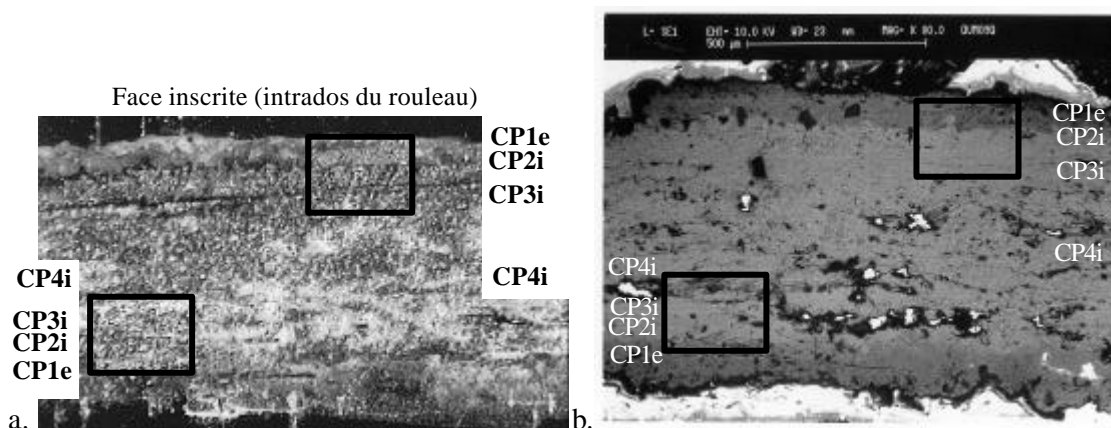


Figure 7.11 Coupe transversale du segment n°9 a. microscopie optique (x175), b. MEB (mire de 500 μm , la résine d'enrobage apparaît en blanc sur les bords supérieurs et inférieurs). La face interne inscrite est en haut des images. Les rectangles signalent les zones analysées. Le profil sub-rectiligne de l'interface CP2i/CP3i est particulièrement remarquable sous la face inscrite (en haut sur l'image de gauche) (Photographies EDF-GDL).

Les images au microscope optique et électronique montrent que la stratigraphie du segment n°9 est similaire à celle du segment n°22 (Figure 7.11). On retrouve les mêmes strates :

- la strate CP1e (bande plus foncée sur l'image MEB) est ici plus épaisse. Ceci peut être dû à un nettoyage différent lors de la première restauration ;
- les strates CP2i et CP3i séparées par une interface au profil sub-rectiligne remarquable. Mais l'absence de couleurs ne permet pas de repérer les strates mineures de ces strates ;
- la strate CP4i présente du côté de la face externe non inscrite (extrados du rouleau) dont on remarque les cavités (en blanc vers le centre de la coupe sur l'image de droite de la Figure 7.11).

Les images MEB des secteurs analysés montrent une organisation plus simple sur la face interne (à gauche) que sur la face externe (à droite) (Figure 7.12). La strate verte CP1e est en blanc sur les images MEB en raison de la mauvaise conductivité des produits de corrosion.

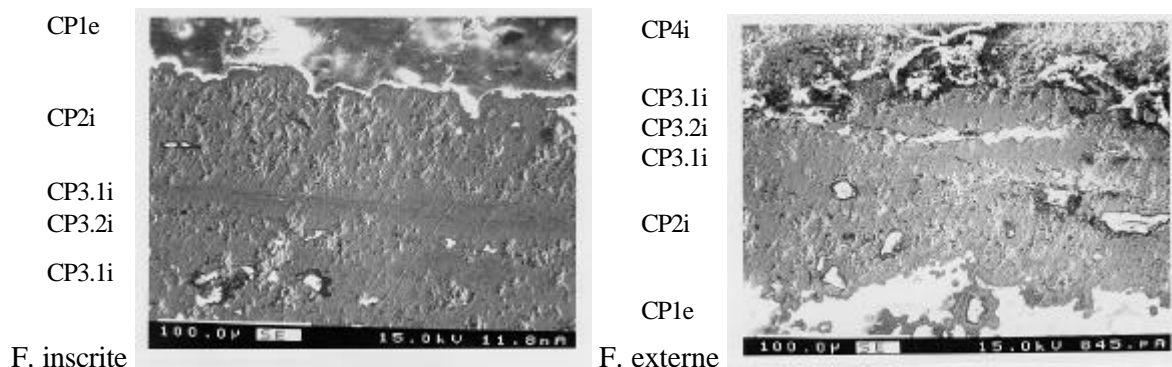


Figure 7.12 Vue des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau) (MEB mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

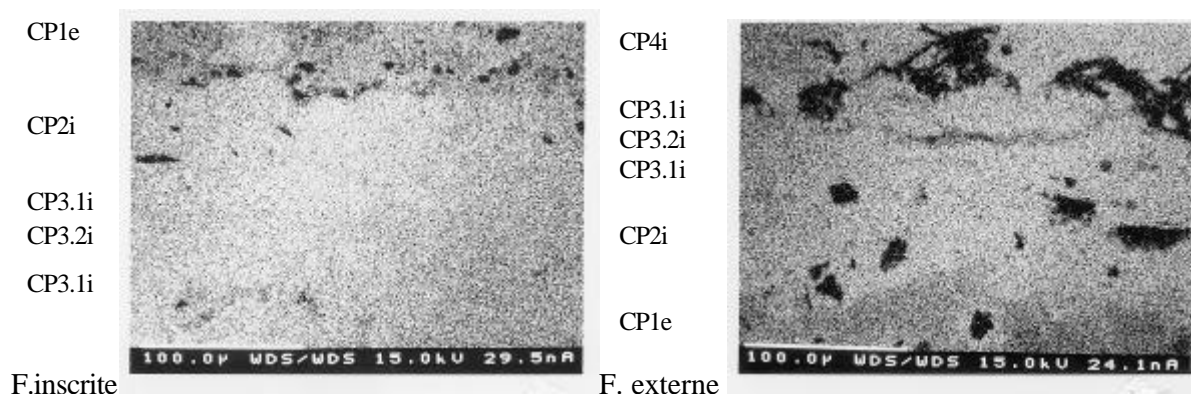


Figure 7.13 Cartographie du cuivre des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

La répartition du cuivre montre une concentration plus faible de la couche verte CP1e analysée par diffraction X comme étant composée principalement d'hydroxychlorures de cuivre (Figure 7.13).

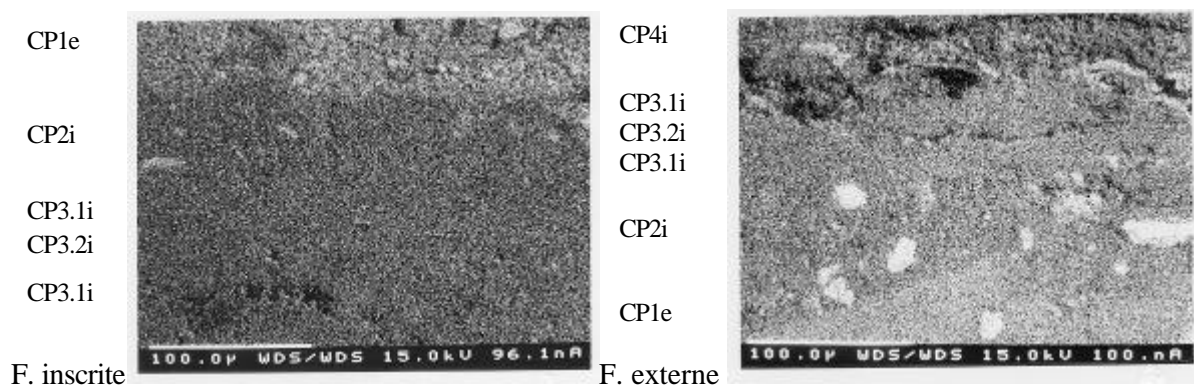


Figure 7.14 Cartographie de l'oxygène des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

La répartition de l'oxygène montre une plus grande concentration de la strate CP1e, ce qui est cohérent avec la présence d'hydroxychlorure de cuivre (Figure 7.14). Aucune différence de concentration en oxygène ou en cuivre n'est perceptible entre les strates CP2i, CP3i et CP4i.

On distingue nettement les inclusions d'éléments grossiers dont la répartition et la taille diffèrent sur les deux faces. Sur la face interne (à gauche), on distingue de nombreux éléments grossiers sub-sphériques, sub-anguleux d'environ 10 µm de diamètre qui sont situés ici plutôt dans la couche CP1e près de l'interface CP1e/CP2.1i contrairement à la vue au microscope optique du segment 22 où ils étaient situés dans la couche CP2i (Figure 7.7). Sur la face externe (à droite) les éléments grossiers ne sont pas situés près de cette interface mais plutôt au sein de la strate CP2i ; ils sont également sub-anguleux mais de formes diverses sub-sphériques ou aplatis et plus gros de 10 à 50 µm.

La composition en oxygène des éléments grossiers des strates CP1e et CP2i est importante, mais elle est plus faible pour la strate CP4i.

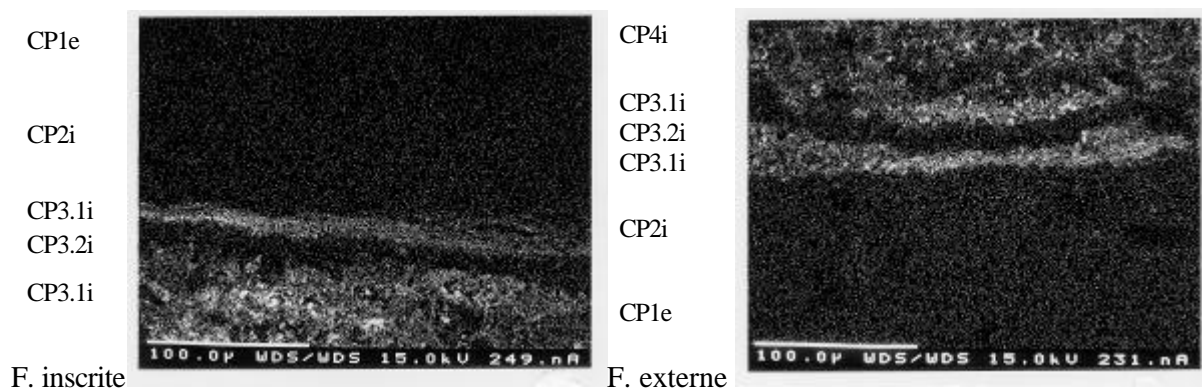


Figure 7.15 Cartographie de l'étain des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

La répartition de l'étain est localisée aux strates CP3.1i et CP4i (Figure 7.15). Les strates CP1e, CP2i, et la strate mineure CP3.2i ne contiennent pas d'étain en quantité détectable lors de cette analyse.

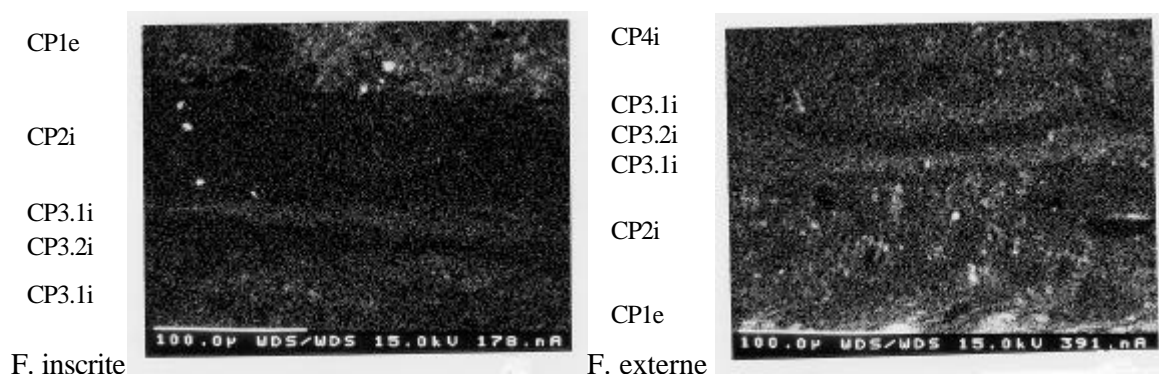


Figure 7.16 Cartographie du fer des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

La répartition du fer montre des similitudes avec celle de l'étain car on retrouve une concentration plus importante dans la strate CP3.1i que dans la strate adjacente CP3.2i : les mêmes bandes sont visibles sur les images bien que moins marquées (Figure 7.16). L'origine du fer présent dans ces couches peut être due soit à sa présence dans le matériau d'origine, soit à sa pénétration durant la période d'abandon.

En revanche, le fer est également présent dans la strate verte CP1e ; sa provenance est ici probablement liée à l'environnement durant l'abandon. Une différence existe aussi dans la concentration en fer très faible de la strate CP2i de la face interne (à gauche) et celle importante dans la même strate CP2i de la face externe. On ne connaît pas d'explication simple à ce phénomène car on ne peut l'expliquer par la position du segment dans le rouleau. On pourrait supposer que si le fer provient de l'environnement, la face externe plus fissurée était plus sujette à une pénétration que la face interne mais ceci devrait être étudié de manière plus approfondie.

La concentration en fer, la forme et la taille des éléments grossiers sont les différences relevées entre des éléments stratigraphiques regroupés dans la même strate CP2i. Ces seules différences ne nous ont pas paru justifier un découpage en deux strates différentes.

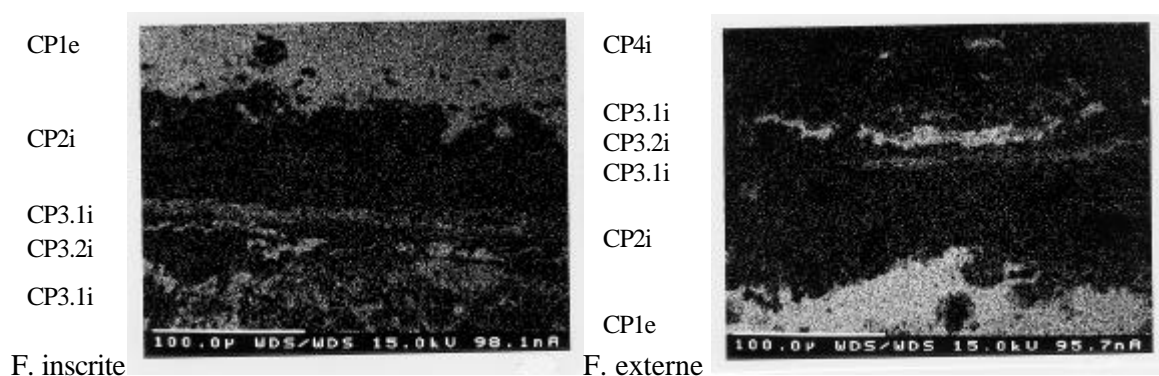


Figure 7.17 Cartographie du chlore des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

Le chlore est présent dans la strate CP1e en tant qu'hydroxychlorure de cuivre (Figure 7.17). En revanche, il est absent de la strate CP2i sur les deux faces. Sa répartition dans la strate CP3i n'est pas homogène comme dans la strate CP1e ; elle suit également une répartition en bandes près de l'interface CP2i/CP3i mais plutôt en zones sphériques dans le reste de la strate CP3i. On ne retrouve pas de différences de concentration en chlore entre les strates mineures CP3.1i et CP3.2i, mais on constate son absence sur le secteur analysé de la strate CP4i ; il serait nécessaire de vérifier ce fait sur l'ensemble de la strate.

Un test de corrosion active en chambre humide a montré une formation rapide et importante d'hydroxychlorures de cuivre sur la strate CP3i (Bertholon, R. 1995, p 14).

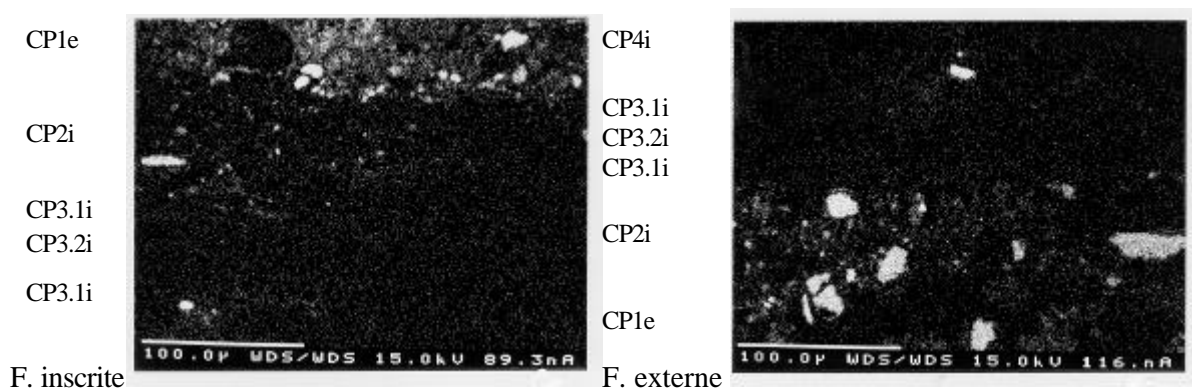


Figure 7.18 Cartographie du silicium des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

Le silicium est présent dans les strates CP1e et CP2i, mais absent dans les strates CP3i et CP4i hormis quelques particules isolées (Figure 7.18). Sa répartition est très intéressante à comparer avec celle de l'étain car toutes deux sont complémentaires ; ces deux éléments ne se retrouvent ici jamais dans les mêmes strates. Assumant que le silicium provient du milieu d'abandon et que l'étain provient du matériau d'origine, il est intéressant de constater que leur répartition s'organise de part et d'autre de l'interface CP2i/CP3i.

La présence de silicium et d'aluminium permet d'identifier certains éléments grossiers comme des aluminosilicates.

Certains éléments grossiers ont une taille inférieure à 10 µm, ce qui est compatible avec une identification d'aluminosilicates. Il serait intéressant de déterminer comment ces aluminosilicates ont pu être englobés dans les produits de corrosion d'un objet déposé dans une grotte de calcaire dolomitique. La taille des plus grosses particules est d'environ 50 µm, ce qui est compatible également avec les limons : la sédimentation suite à un transport par le vent peut-il facilement expliquer cette présence ou serait-ce un indice d'un enfouissement dans un sol argileux préalable à la cachette dans la grotte.

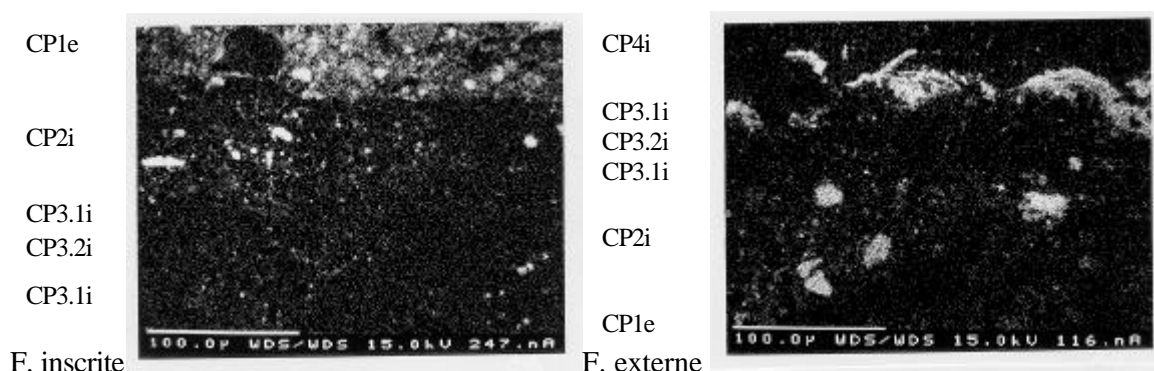


Figure 7.19 Cartographie de l'aluminium des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).

La répartition de l'aluminium confirme la présence d'aluminosilicates (Figure 7.19). Des différences importantes existent avec la répartition du silicium car l'aluminium est également présent dans les strates CP3i et CP4i. Il est en concentration très importante dans les fissures ou cavités de la strate

CP4i sous une forme qui n'est pas celle d'aluminosilicate. On ne retrouve pas la répartition en bandes près de l'interface CP2i/CP3i comme avec les autres cations.

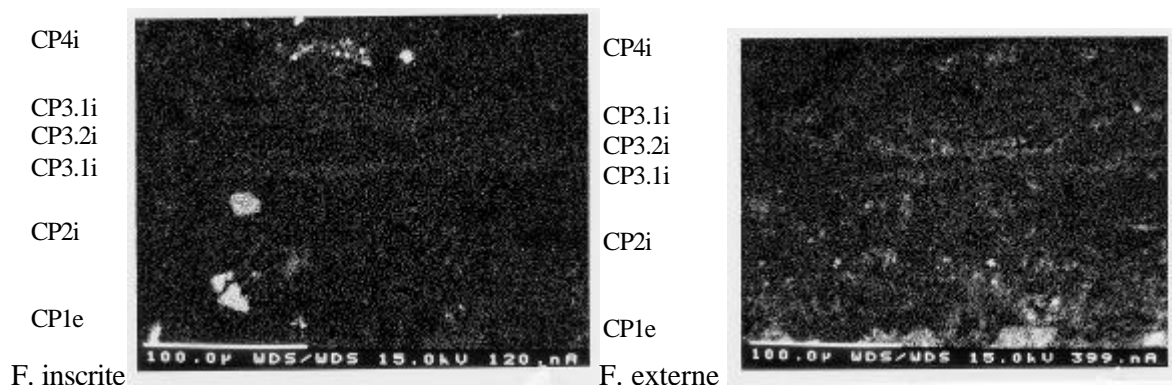


Figure 7.20 Cartographie du calcium (à gauche) et du magnésium (à droite) du secteur analysé de la face externe (extrados du rouleau) du segment n°9 (mire de 100 μ m, photographies EDF-GDL).

La répartition du calcium et du magnésium sur la face externe suit en revanche les bandes déjà observées près de l'interface CP2i/CP3i (Figure 7.20). Le calcium est présent sous forme d'éléments grossiers.

La composition des strates est présentée dans le Tableau 7.5. La nature de la stratigraphie peut donc se résumer par : une couche verte CP1e de composés d'hydroxychlorures de cuivre, une couche rouge d'oxyde cuivreux CP2i contenant des débris de la roche et exempte de composés d'étain, une couche complexe d'oxyde cuivreux CP3i contenant des éléments oxydés initialement présents dans le cuivre (Sn notamment) et des chlorures.

Strates	Strates min.	Élém. strati.	Composition élémentaire	Composition cristallographique	Eléments grossiers
S1e		s-a à s-f	non déterminée	non déterminée	non déterminés
S2e		s-g	non déterminée	non déterminée	pseudo-sphériques à aplatis, arrondi à sub-arrondis
CP1e		cp-a	Cu, O, Fe, Cl, Si, Al, Ca, Mg	Hydroxychlorure de cuivre (diff. X)	sphériques à aplatis, anguleux à sub-anguleux d'environ 10 µm de diamètre, parfois jusqu'à 30 µm O, Si, Al
CP2i			Cu, O, Fe (face externe seulement), Si, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	
	CP2.1i	cp-b.1	Cu, O, Si, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	sub-sphériques à aplatis, sub-anguleux d'environ 10 µm de diamètre. O, Si, Al, Ca (pour certains) : argiles (?)
	CP2.2i	cp-b.2 cp-c'.1	Cu, O, Fe (cp-c'.1), Si, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	sub-sphériques ou aplatis, sub-anguleux de 10 à 50 µm. O, Si, Al, Ca (pour certains) : limons (?), argiles (?)
	CP2.3i	cp-b.3 cp-b'	Cu, O, Fe (cp-b'), Si, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	idem CP2.3i
CP3i			Cu, O, Sn, Fe, Cl, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	absents
	CP3.1i	cp-c.1 cp-c.3 cp-c'.2	Cu, O, Sn, Fe, Cl, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	absents
	CP3.2i	cp-c.2	Cu, O, Cl, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	absents
CP4		cp-d	Cu, O, Sn, Fe, Al, Ca, Mg	Cuprite (diff X)	présence importante d'aluminium sous une forme indéterminée semblant associé aux cavités ou fissures
NMM1e		nmm-a	non déterminée	non déterminée	non déterminés

Tableau 7.5 Composition des strates (et des éléments stratigraphiques).

Le métal d'origine est un alliage base cuivre faiblement allié à de l'étain sans que l'on ne puisse ici en préciser la teneur. Baker indique une teneur en étain de 1% mais ne précise pas comment ce pourcentage a été évalué. La proportion d'étain peut aussi varier d'une plaque à l'autre : l'étain est présent en tant qu'élément mineur ou trace dans la couche n°3 de la deuxième plaque (segment 9) alors qu'il est difficilement détectable sur la troisième plaque (segment 22). (Bertholon, R. et al. 1998).

Texture des éléments stratigraphiques

Les caractères de texture sont déterminés à partir d'observations faites à l'échelle macroscopique ou microscopique.

La porosité des strates du rouleau de Qumrân est très faible, hormis la strate CP4i. L'observation microscopique confirme la porosité très faible de la plupart des strates. Il est possible d'estimer la porosité de la strate CP4i en comparant l'image en microscopie optique (Figure 7.11) de la charte d'abondance des particules ou pores (voir le chapitre 6). La forme des pores de la strate CP4i est du type cavités régulières ou vésicules.

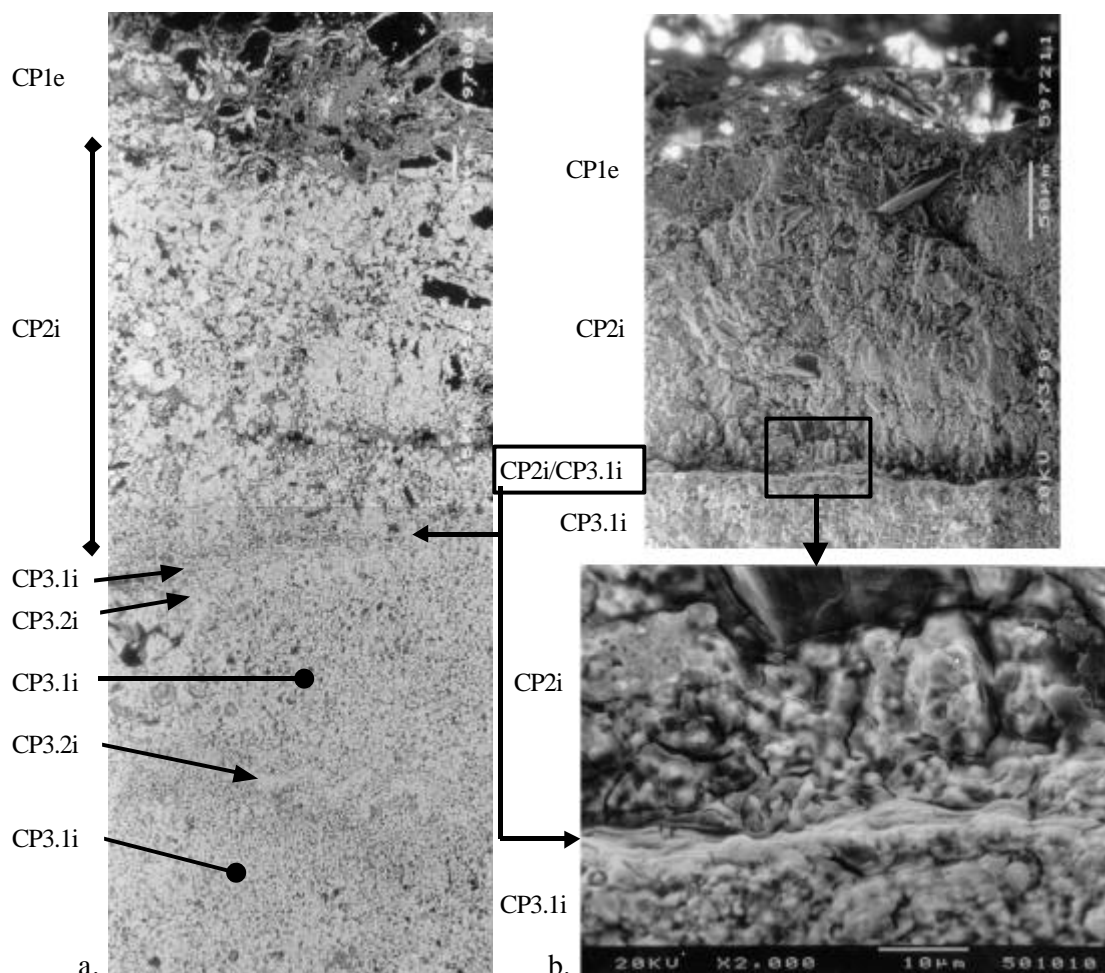


Figure 7.21 Coupes transversales du segment n°22 du rouleau de Qumrân (MEB, Photographies L.Robbiola). a. coupe après polissage (largeur de l'image 130 µm). b. coupe sur une cassure permettant d'observer le faciès de fracture ou de clivage des cristaux ainsi que les solutions de continuité des clivages (largeur de l'image du haut 270 µm, bas 60 µm).

Le faciès de clivage des cristaux composants des strates CP peut être observé sur une coupe non polie au MEB (Figure 7.21, droite). On n'observe pas de clivage particulier sur les strates visibles ; il est donc qualifié d'imparfait. En revanche, on observe à la loupe binoculaire des facettes qui réfléchissent la lumière sur la strate CP3i (sur les différents éléments stratigraphiques de cette strate, Figure 7.6) : la cassure peut être qualifiée de grenue sur cette strate et de massive sur les autres.

Le rouleau de Qumrân présentait une fissuration ramifiée perpendiculaire sans orientation particulière en surface. Cette fissuration provenait des contraintes mécaniques dues aux manipulations de l'objet et n'est pas liée au mécanisme de corrosion. Ces fissures traversent toutes les strates sans distinction, ni changement important d'orientation. Seules quelques fissures sont présentes dans la strate CP4i.

On peut également remarquer que la strate mineure CP3.1 présente un comportement différent des autres strates : elle n'a pas subi les mêmes arrachements lors du polissage des coupes.

Strates	Strates min.	Élém. strati.	Porosité	Dureté	Cohésion	Faciès de clivage Cassure	Fissuration
S1e		s-a à s-f	compacte (macro)	tendre	friable	non déterminé	non
S2e		s-g	compacte (macro)	très dur	cassant	non déterminé	non
CP1e		cp-a	compacte (micro x 750)	tendre	friable	imparfait (micro x 350) massive (x 175)	non (1)
CP2i			compacte (micro x 750)	dur	cassant	imparfait (micro x 350) massive (x 175)	non (1)
	CP2.1i	cp-b.1	compacte (micro x 750)	dur	cassant	imparfait (micro x 350)	non (1)
	CP2.2i	cp-b.2 cp-c'.1	compacte (micro x 750)	dur	cassant	imparfait (micro x 350)	non (1)
	CP2.3i	cp-b.3 cp-b'	compacte (micro x 750)	dur	cassant	imparfait (micro x 350)	non (1)
CP3i			compacte (micro x 750)	dur	cassant	bon ou imparfait (micro x 350) grenue (x 175)	non (1)
	CP3.1i	cp-c.1 cp-c.3 cp-c'.2	compacte (micro x 750)	dur	cassant	bon ou imparfait (micro x 350)	non (1)
	CP3.2i	cp-c.2	compacte (micro x 750)	dur	cassant	non déterminé	non (1)
CP4		cp-d	très poreuse vésicules ou cavités régulières (micro x200)	dur	cassant	non déterminé massive (x 175)	simple, orientation en profondeur parallèle, étroite, comblée
NMM1e		nmm-a	compacte (macro)	mou	sectile	non déterminé	non

Tableau 7.6 Texture des strates (et des éléments stratigraphiques). (1) : pas de fissures résultant des mécanismes de corrosion sur le secteur observé.

Caractères de la surface présente et des interfaces

Ces caractères sont établis à partir des tests réalisés et à partir de l'observation des coupes notamment en microscopie optique (Figure 7.7).

Il est important de présenter dans le même tableau la rugosité des surfaces et les autres caractères des interfaces. Dans les cas où une strate externe est recouverte par endroits par une autre strate, il est alors possible de comparer la rugosité de la strate externe avec le profil de l'interface entre les deux strates.

Surfaces interfaces strates maj.	Interfaces strates mineures	Rugosité des surfaces	Adhérence des strates	Profil des interfaces	Transition des interfaces
surf S1e		peu rugueuse			
surf S2e		irrégulière			
surf CP1e		rugueuse			
S1e/CP1e			peu adhérente	bosselé (macro)	nette (macro)
S2e/CP3.1i			adhérente	sub-rectiligne (macro)	nette (macro)
CP1e/CP2.1i			non-dissociable	onduleux (micro)	progressive (micro)
CP1e/CP2.2i			non-dissociable	bosselé (micro)	nette (micro)
	CP2.1i/CP2.2i		non-dissociable	onduleux (micro)	progressive (micro)
	CP2.2i/CP2.3i		non-dissociable	irrégulier (micro)	diffuse (micro)
CP2i/CP3.1i	CP2.1i/CP3.1i CP2.2i/CP3.1i		adhérente	sub-rectiligne (micro)	nette (micro)
	CP3.1i/CP3.2i		non-dissociable	irrégulier (micro)	diffuse (micro)
CP3.1i/CP4i			non-dissociable	irrégulier (micro)	progressive (micro)

Tableau 7.7 Caractères de la surface et des interfaces des strates (et des éléments stratigraphiques). Nous ne considérerons pas surf NMMe, ni les interfaces de cette strate.

Certaines interfaces sont remarquables du point de vue de la combinaison des caractères : les interfaces S2e/CP3.1i et CP2i/CP3.1i sont sub-rectilignes et leur transition est nette. De même les strates sont adhérentes alors qu'au niveau des autres interfaces, les strates ne sont pas dissociables.

Regroupement des éléments stratigraphiques en strates

Les similitudes de caractères ont permis de regrouper ces éléments stratigraphiques en strates :

- S1e : strate externe de type "sédiments" regroupant les éléments stratigraphiques s-a à s-f ;
- S2e : strate externe de type "sédiments" comprenant les éléments stratigraphiques identiques à s-g ;
- CP1e : strate externe de type "produits de corrosion" regroupant les éléments stratigraphiques cp-a, cp-a' ;
- CP2i : strate interne regroupant les éléments stratigraphiques cp-b.1, cp-b.2, cp-b.3, cp-b', cp-c'.1 ;
- CP3i : strate interne regroupant les éléments stratigraphiques cp-c.1, cp-c.2, cp-c.3, cp-c'.2 ;
- CP4i : strate interne correspondant à l'élément stratigraphique cp-d.

Le regroupement de la strate verte CP1e ne pose pas de difficultés. Il correspond à une homogénéité de morphologie (croûte épaisse), de dimensions, de microstructure (massive), de couleur (vert vif), de composition (hydroxychlorure de cuivre et éléments grossiers), de porosité (compacte), de dureté (tendre) et de cohésion (friable).

Le regroupement des éléments stratigraphiques dans les strates CP2i et CP3i est moins évident. Les éléments stratigraphiques présentent de nombreux caractères communs de morphologie (couche), de

microstructure (massive), de composition cristallographique majoritaire (cuprite), de porosité (compacte), de dureté (dur), de cohésion (cassant) et de faciès de clivage (imparfait).

Leur distinction est premièrement basée sur les caractères de composition élémentaire :

- CP2i : présence de silicium et d'éléments grossiers, absence de l'étain et du chlore ;
- CP3i : présence du chlore, absence de silicium et des éléments grossiers.

D'autre part les caractères des interfaces entre les éléments stratigraphiques montrent que les interfaces cp-b.2/cp-c.1, cp-b.3/cp-c.2 et cp-c'.1/cp-c'.2 sont très différentes des autres interfaces. De même la strate de sédiment S2e présente une interface parallèle à la surface avec CP3.1i.

Ces différences de caractères conduisent à regrouper les éléments en deux strates majeures.

Les strates mineures CP2i correspondent principalement à des différences de couleur (rouge vif et rouge profond). La différence de couleur ne provient pas de composition différente. Une hypothèse avait été suggérée lors d'une publication de ces travaux durant la rédaction de ce mémoire : *"Il semblerait d'ailleurs que les sous-couches brun sombre observées dans la couche interne soient principalement dues à la présence de gros grains. L'interface semble donc être caractéristique des conditions de formation initiale de l'oxyde cuivreux (cinétique de croissance, éléments d'impuretés...) de part et d'autre de la surface originelle. Les successions des sous-couches brun sombre observées au sein de la couche d'oxyde cuivreux interne, notamment celles contenant exclusivement Cu, O et Cl, ne peuvent cependant pas être explicitées."* (Bertholon, R. et al. 1998, p 133).

Les strates mineures CP3i présentent en plus des différences de composition : la strate mineure CP3.1i contient de l'étain et du fer alors que la strate mineure CP3.2i est dépourvue d'étain et contient moins de fer.

La strate CP4i a été définie en fonction de sa porosité.

On peut donc présenter un schéma stratigraphique de la corrosion du rouleau de Qumrân (Figure 7.22).

7.2.d Structure de la corrosion

L'étape suivante consiste à rechercher le ou les types de structure en présence.

A partir du regroupement en strates, on peut définir les structures verticales de strates majeures : "S1e ; CP1e ; CP2i ; CP3i ; CP4i", et "S2e ; CP3i ; CP4i".

Les structures verticales tenant compte des strates mineures présentent de nombreuses variantes dont (Figure 7.22) :

- S1e ; CP1e ; CP2.1i ; CP2.2i ; CP3.1i ; CP3.2i ; CP3.1i ; CP4i.
- CP1e ; CP2.3i ; CP3.1i ; CP3.2i ; CP3.1i ; CP4i.
- CP1e ; CP2.3i ; CP2.2i ; CP3.1i ; CP4i.

Ces structures verticales correspondent à une structure multicouche.

La présence de porosités importantes dans la couche CP4i pourrait indiquer une évolution possible de la structure vers une structure multicouche creuse.

Le type de corrosion du rouleau de Qumrân présente une structure verticale prépondérante ; les relations entre strates sont essentiellement orientées parallèlement à la surface corrodée. Mais on peut remarquer des structures horizontales définissant l'organisation des strates mineures :

- CP2.1i - CP2.3i.
- CP2.2i - CP2.3i.
- voir CP3.1i - CP3.2i.

La structure verticale n'est pas symétrique par rapport au centre du matériau corrodé. Ce fait n'est pas expliqué mais on peut proposer quelques hypothèses et exclure certaines.

Il ne semble pas que la position du rouleau dans le milieu d'abandon soit à l'origine de ce phénomène car les segments étudiés n°9 et 22 n'étaient pas situés dans la même position durant le séjour du rouleau dans la grotte 3Q (Bertholon, R. 1995, annexes 3 et 47).

La présence de cavités dans la strate CP4i pourrait être due à une corrosion sous contrainte car la moitié interne (face inscrite formant l'intrados du rouleau) était soumise à une compression lors de l'enroulement alors que la moitié externe (face non-inscrite formant l'extrados) était soumise à une extension. Les fissures auraient permis la pénétration d'éléments du sol au cœur du matériau ; phénomène qui ne s'est pas produit sur la face interne.

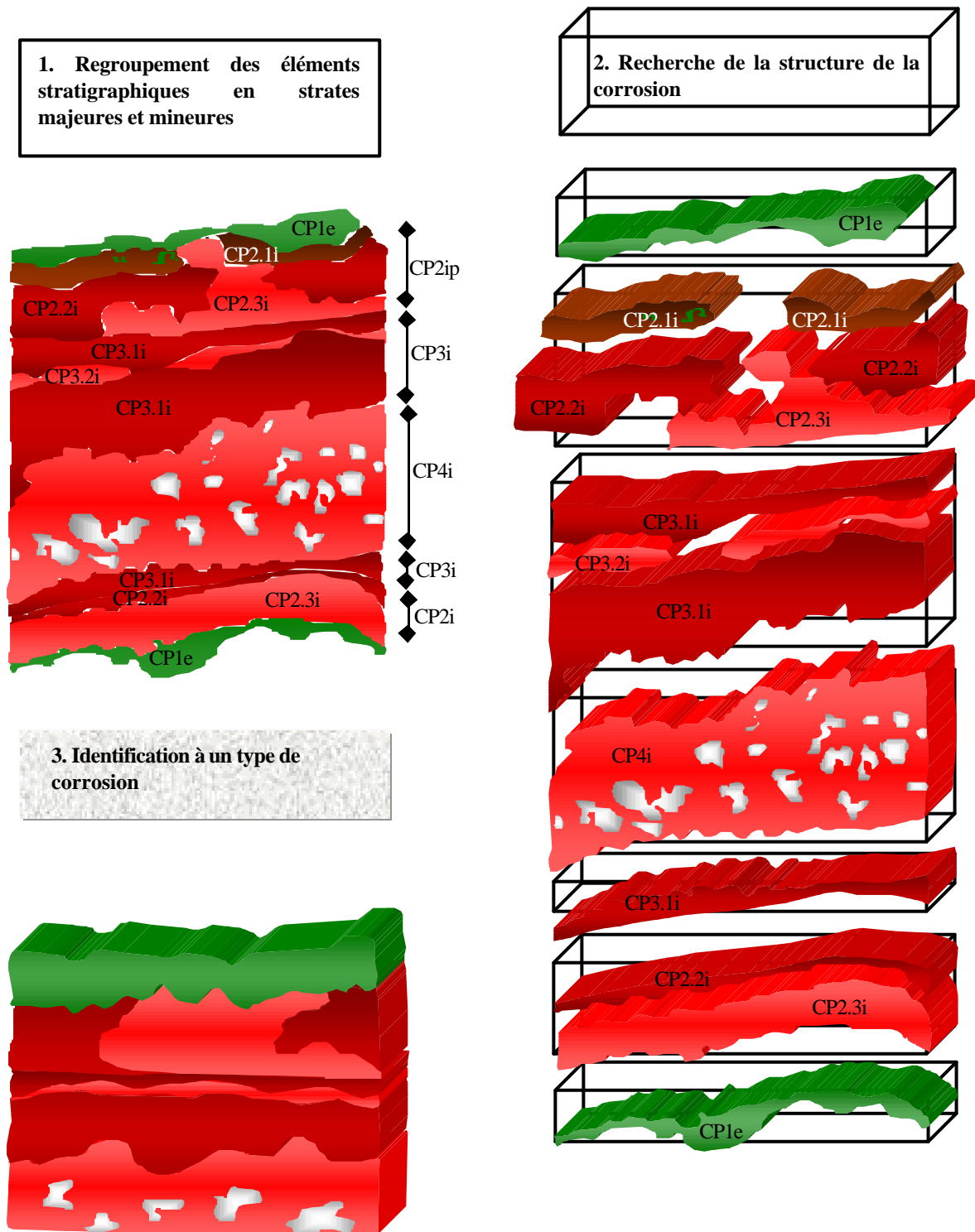


Figure 7.22 Regroupement en strate des éléments stratigraphiques de la corrosion du rouleau de Qumrân. Recherche de la structure de la corrosion et identification du type.

7.2.e Proposition d'un type "Qumrân" de corrosion du cuivre ou du bronze

Les structures verticales et horizontales repérées et la caractérisation des strates permettent de proposer un schéma de base d'un type de corrosion que nous proposons d'appeler le type "Qumrân" de la corrosion du cuivre ou du bronze (Figure 7.22).

Ce type de corrosion est apparenté au groupe des types de corrosion connu sous le nom de "type II de Robbiola".

Type Qumrân	Définition provisoire du type	Remarques
Métaux de base	Cuivre, bronzes (à faible teneur en étain)	
Faciès de corrosion	Extension et pénétration totale de la corrosion	Un type de corrosion est homogène par définition
Structure verticale typique	CP1e ; CP2i ; CP3.1i ; CP3.2i ; CP3.1i ; CP4i Structure verticale est prédominante	Absence de strates CM ou M
Structures verticales variantes	Se ; CP1e ; etc. De ; CP1e, etc.	Présence possible de sédiments ou de dépôts
Structures horizontales	CP2i - CP3i (concerne surtout ces strates mineures)	
Caractères des strates		
Caractères des interfaces		
surf CP1e Rugueuse		
CP1e	Croûte fine ou épaisse, continue, vert vif, Microstructure massive Hydroxychlorures de cuivre ou composés du cuivre II Composition élémentaire : Cu, O, Cl, (Fe, Si, Al, Ca, Mg) Présence possible d'éléments grossiers Compacte, tendre, friable ou cassante	
CP1e/CP2i	Transition nette ou progressive Profil onduleux à bosselé Strates non dissociables	Interface facilement visible par les couleurs différentes des strates
CP2i	Couche rouge vif ou rouge profond continue Présence possible de 2 ou plus strates mineures Microstructure massive Oxyde cuivreux (cuprite) Composition élémentaire : Cu, O, (Fe, Si, Al, Ca, Mg) Présence possible d'éléments grossiers Compacte, dure, cassante	Strates mineures parfois difficiles à distinguer à l'échelle macroscopique
CP2.1i/CP2.2i	Transition diffuse Profil irrégulier Strates mineures non dissociables	
CP2i/CP3i	Transition nette : interface parfois visible en coupe transversale à l'échelle macroscopique sous la forme d'une ligne noire ou rouge foncé Profil sub-rectiligne Strates adhérentes à peu adhérentes	Présence possible d'un vide à cette interface
CP3i	Couche continue, rouge vif ou rouge profond à noire Présence possible de 2 strates mineures CP3.1i et CP3.2i Microstructure massive	Strates mineures parfois difficiles à distinguer à l'échelle macroscopique

Compacte, dure, cassante		
Type Qumrân	Définition provisoire du type (suite)	Remarques
• CP3.1i	Couche continue ou discontinue, rouge profond à noire Composition élémentaire : Cu, O, Sn, Cl, (Fe, Al)	Cette strate peut comporter une couche fine proche de l'interface CP2i/CP3i et une couche plus épaisse
CP3.1i/CP3.2i	Transition diffuse	Interface parfois visible
• CP3.2i	Couche généralement fine continue ou discontinue rouge vif Composition élémentaire : Cu, O, Cl, (Fe, Al)	
CP3i/CP4i	Transition progressive ou diffuse Profil irrégulier Strates non dissociables	
CP4i	Couche continue, rouge vif Microstructure massive Composition élémentaire : Cu, O, Sn, Cl, (Fe, Al) Compacte à très poreuse, dure, cassante	

Tableau 7.8 Définition du type Qumrân de corrosion du cuivre ou du bronze (à faible teneur en étain)

Un type proche du type Qumran est représenté par le clou en cuivre provenant de Jericho étudié par R.M.Organ (voir le chapitre 2) : on pourrait ainsi définir un type proche dont la structure verticale serait du type : (Se) ; CP1e ; CP2i ; CP3i ; CM ; M.

L'identification à un type n'est pas le but obligatoire d'une description de la corrosion. Mais cette démarche permet de rassembler des faciès de corrosion proches ou de distinguer les différences entre certains faciès.

7. 3 Comparaison des marqueurs

7.3.a Détermination des marqueurs

Ayant caractérisé le faciès et la stratigraphie de corrosion du rouleau de Qumrân, nous pouvons maintenant examiner quels sont les caractères pouvant être utilisés comme marqueurs de la limite de la surface d'origine dans ce cas.

Marqueurs déjà proposés

Des marqueurs proposés par les différents auteurs et présentés dans le chapitre 4 de ce mémoire, nous pouvons en retenir certains qui correspondent à des caractères relevés sur le rouleau de Qumrân :

- "Profil remarquable sur ou au sein de la couche de cuprite" : l'interface CP2i/CP3.1i présente un profil sub-rectiligne (Tableau 7.7) ;
- "Séparation ou clivage au sein de la couche de cuprite" : nous avons remarqué une adhérence plus faible aux interfaces S1e/CP1e, S2e/CP3.1i et CP2i/CP3.1i qu'aux autres interfaces, mais seule cette dernière correspond à une interface entre deux strates constituées principalement de cuprite (Tableau 7.7) ;
- "Présence d'un décor" : ceci concerne surtout la forme identifiée comme une lettre de l'inscription lors du nettoyage mécanique du sédiment S2e (cp-g) sur la zone grise (Figure 7.8) ;

- "Couche de couleur noire au sein de la couche de cuprite" : de nombreuses interfaces peuvent correspondre à ce marqueur notamment CP2.3i/CP2.2i, CP2i/CP3.1i et CP3.2i/CP3.1i (Figure 7.7);
- "Présence d'étain dans les couches de corrosion situées au-dessous de la limite de la surface d'origine" : seules les strates CP3.1i et CP4i contiennent de l'étain (Tableau 7.5 et Figure 7.15) ;
- "Présence de sable dans les couches de corrosion situées au-dessus de la limite de la surface d'origine" : les strates S1e, S2e, CP1e, CP2i contiennent des éléments grossiers dont des grains de sable, d'argiles ou de limons (aluminosilicates) (Tableau 7.5) ;
- "Présence de carbonate de calcium dans les couches de corrosion situées au-dessus de la limite de la surface d'origine" : des éléments grossiers riches en calcium sont présents dans la strate CP2i sur la face externe non inscrite mais il est difficile de les identifier comme du carbonate de calcium car sont aussi présents le silicium et l'aluminium (Tableau 7.5 et Figure 7.12, Figure 7.18, Figure 7.19, Figure 7.20) ;

Un marqueur proposé ne correspond pas au caractère relevé mais à la situation inverse :

- "Taille plus importante des cristaux de cuprite au-dessus de limite de la surface d'origine qu'au-dessous" : nous avons observé un caractère inverse à l'interface CP2i/CP3.1i où les cristaux de cuprite sont plus grands au-dessous de cette interface (Figure 7.10) ;

D'autres ne s'appliquent pas à notre cas :

- Une compacité des produits de corrosion plus importante au-dessus de la limite de la surface d'origine qu'au-dessous, car nous n'avons pas remarqué de différence dans la porosité ;
- La présence d'une microstructure pseudomorphe de la structure métallurgique, qui n'a pas été observée ici ;
- La présence d'inclusions du métal d'origine dans les couches de corrosion situées au-dessous de la limite de la surface d'origine que nous n'avons pas vues lors de notre étude.

Enfin certains caractères que nous avons relevés ne sont pas considérés comme des marqueurs de la limite de la surface d'origine et donc ne peuvent pas être employés à sa localisation comme :

- La présence d'éléments du sol qui peuvent se retrouver de part et d'autre de la limite de la surface d'origine.

Marqueurs proposés à partir de l'étude du rouleau de Qumrân

Une étude des propriétés semi-conductrices des couches de cuprite du rouleau de Qumrân a été menée par L.Robbiola avec la collaboration de F.Ammeloot (Bertholon, R. et al. 1998, p 131).

D'après les travaux de F.Ammeloot sur les propriétés semi-conductrices des couches d'oxydation développées sur le cuivre, il se forme à la surface du cuivre une couche duplex formée de deux sous-couches de cuprite dont les défauts cristallins sont différents. En contact avec l'électrolyte se forme une couche de cuprite de type-p, avec une conductivité de type-p et des lacunes cationiques, au contact du métal se forme une couche de cuprite de type-n, avec une conductivité de type-n et des lacunes anioniques (Ammeloot, F. et al. 1995).

Les deux strates d'oxyde cuivreux CP2i et CP3i ne sont pas équivalentes et leurs conditions de formation sont différentes. L'oxyde cuivreux de la strate CP3i est la conséquence d'une migration des ions oxygène à travers la surface vers le cœur du métal, tandis que l'oxyde cuivreux de la strate CP2i résulte d'une migration des ions du cuivre hors du matériau corrodé. D'un point de vue physico-chimique, la formation de l'oxyde cuivreux CP3i s'apparenterait à celle d'un oxyde ayant des propriétés de semi-conducteur de type-n (lacunes anioniques ou excès de cations - on ne considère pas ici le cas d'un excès d'anions peu probable) et, celle de l'oxyde cuivreux CP2i à un cas de type-p (lacunes cationiques). S'il est connu et admis que l'oxyde cuivreux correspond à un cas classique d'oxyde de type-p (Cu_{2-x}O), la présence ou même la possibilité de former un oxyde cuivreux de type-n sur les matériaux anciens n'avait jamais été mentionnée.

L'oxyde cuivreux de la strate CP2i étant caractéristique d'un semi-conducteur de type-p puisque les cations Cu(I) ont migré du métal vers l'extérieur, il était alors nécessaire de vérifier que la couche d'oxyde cuivreux de la strate CP3i était de type-n. Des expériences de photo électrochimie ont donc été conduites sur deux fragments du rouleau. Cette méthode permet de caractériser le comportement semi-conducteur d'un matériau. Le principe consiste à éclairer l'échantillon avec un rayonnement lumineux monochromatique et à suivre la variation du photocourant induit dans l'échantillon en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, ici comprise entre 300 et 600 nm. Le photocourant ainsi enregistré est analysé et défini en terme de rendement quantique (RQ). Si ce dernier est positif (anodique), le matériau est un semi-conducteur de type-n (porteur de charges négatives). Le raisonnement inverse s'applique au cas d'un semi-conducteur de type-p.

Appliquée à la strate d'oxyde cuivreux CP3i, cette méthode permet de caractériser sa nature semi-conductrice. La courbe de la Figure 7.23 montre que la réponse du photocourant, défini par le rendement quantique RQ est positive sur l'ensemble du domaine d'énergie photonique. Ceci signifie bien que cette couche d'oxyde interne a un comportement semi-conducteur de type-n.

De fait, les couches d'oxydes cuivreux CP2i et CP3i (externe et interne en l'absence de la strate CP1e) forment une structure duplex n-p qui semble être la cause principale de la fossilisation du cuivre et par-là même de sa préservation.

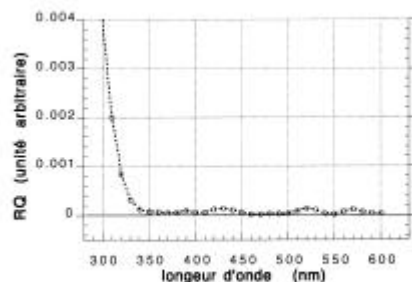


Figure 7.23 : Réponse spectrale du photocourant de la couche d'oxyde interne du segment n°22 du rouleau de cuivre de Qumrân (RQ : rendement quantique) (Bertholon, R. et al. 1998, p 132).

Par ailleurs, du fait de la proximité de la Mer Morte, la présence de grande quantité de chlorures est inévitable dans l'aérosol en relation avec la formation quotidienne de brouillard salin. Ceci accroît d'autant l'agressivité de l'environnement atmosphérique. Il est connu que l'oxyde cuivreux peut être considéré comme une membrane électrolytique permettant le passage des anions chlorure, peu solvatables et donc de dimension peu différente de celle de l'anion oxygène. Les chlorures ont probablement joué un rôle majeur sur la minéralisation complète du cuivre de la tôle en favorisant la formation de la couche d'oxyde cuivreux de type-n à déficience d'anions ou excès de cations. En effet au contact du métal, les chlorures par leur degré d'oxydation inférieure à celui de l'oxygène et leur plus forte solubilité avec l'ion cuivreux, sont à même à la fois de se substituer et de compenser l'anion oxygène à l'interface oxyde interne/métal. Dans ces conditions leur présence peut renforcer le caractère d'un oxyde de type-n et ainsi favoriser la poursuite de la corrosion du cuivre. Le grand nombre de grains de Cu_2O qui composent les couches d'oxydes cuivreux et leur régularité de forme confirment aussi que le processus de corrosion a été régi par une cinétique lente propre à un phénomène sous contrôle diffusionnel (migration) d'espèces ioniques.

Ainsi, la formation d'un oxyde cuivreux ayant une conductivité de type-n est probablement à la base de la présence des chlorures au cœur de la tôle. L. Robbiola concluait cette étude en indiquant que des travaux complémentaires étaient nécessaires pour caractériser le comportement des chlorures dans le type de couche d'oxyde cuivreux interne (ici CP3i).

Cette étude montre donc que la strate CP3i (et peut-être la strate CP4i selon les conditions de l'expérience) présente des propriétés semi-conductrices compatibles avec une formation de l'oxyde

cuivreux sous la limite de la surface d'origine. Nous pouvons donc proposer un nouveau marqueur "Propriétés semi-conductrices de type-n" qui est un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine valable dans le cas d'une couche de cuprite développée sur un cuivre ou un bronze.

Un autre marqueur "Propriétés semi-conductrices de type-p" serait un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine valable dans les mêmes conditions. L'absence de vérification expérimentale de cette propriété ne nous permet pas d'employer ce marqueur pour le rouleau de Qumrân.

Des études complémentaires sont nécessaires afin de préciser la validité de ces marqueurs qui sont liés à la compréhension du mécanisme de corrosion.

7.3.b Comparaison des marqueurs et localisation de la limite de la surface d'origine

Les marqueurs sélectionnés sont reportés dans un tableau présentant l'ensemble des strates et interfaces reconnues. Dans un premier temps, la comparaison des marqueurs s'effectue selon chaque zone de corrosion, dans le cas du rouleau de Qumrân la zone verte et la zone grise.

Dans le cas de la zone verte, l'étude approfondie qui a pu être menée sur des fragments permet de présenter un tableau de l'ensemble de la stratigraphie. Sur la zone grise en revanche, il n'a pas été possible d'explorer l'ensemble des strates, aussi le tableau ne présente qu'une vision partielle du matériau corrodé.

Le tableau des marqueurs correspondant à la zone verte montre (Tableau 7.9) :

- la présence de marqueurs supérieurs de la limite de la surface d'origine (MSL) dans les strates situées au-dessus de l'interface CP2i/CP3.1i ;
- la présence d'un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine (MIL) dans certaines strates situées au-dessous de l'interface CP2i/CP3.1i ;
- la présence de marqueurs correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL) à l'interface CP2i/CP3.1i.

Le tableau des marqueurs correspondant à la zone grise révèle également (Tableau 7.10) :

- la présence de marqueurs supérieurs de la limite de la surface d'origine (MSL) dans les strates situées au-dessus de l'interface CP2i/CP3.1i ;
- la présence d'un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine (MIL) dans certaines strates situées au-dessous de l'interface CP2i/CP3.1i ;
- la présence de marqueurs correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL) à l'interface CP2i/CP3.1i.

On note la présence du marqueur "Présence d'une couche noire au sein des couches de cuprite", qui est un marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL), à plusieurs interfaces d'une même structure verticale, ce qui est incohérent. Il est en effet difficile d'imaginer dans une même structure verticale la présence de la limite de la surface d'origine à plusieurs endroits à la fois. Il nous semble logique de remettre en cause ce marqueur et ne pas le considérer dans cette localisation.

Nous pouvons en conclure que, d'après les marqueurs retenus, la limite de la surface d'origine du rouleau de Qumrân correspond à l'interface CP2i/CP3.1i que ce soit dans la zone verte ou la zone grise.

Cette interface est bien visible sur un fragment fracturé non poli à un fort grossissement au MEB (Figure 7.21, b.).

Cette localisation repose sur la validité des marqueurs proposés. Nous avons déjà vu que deux des marqueurs proposés posaient un problème d'application à notre cas.

Il est donc fondamental de discuter de la validité des marqueurs afin d'une part de préciser leur définition, leur condition d'application et d'autre part d'estimer leur fiabilité dans la localisation de la limite de la surface d'origine. Ce point sera abordé dans le prochain et dernier chapitre de ce mémoire.

La question de la localisation de la limite de la surface d'origine par rapport à un type de corrosion doit également être posée : la localisation de la limite de la surface d'origine est-elle toujours identique dans tous les cas de corrosion correspondant à un même type ? Nous discuterons de ce point également dans le chapitre suivant.

Dans l'exemple du rouleau de cuivre de Qumrân, la méthode descriptive utilisée nous a permis dans un premier temps de relier les observations macroscopiques et microscopiques et d'intégrer les résultats des analyses de composition. Dans un second temps, la méthode de localisation de la surface d'origine, employant la même codification, a permis l'analyse des strates en terme de marqueur, puis la synthèse conduisant à la localisation par la comparaison des marqueurs.

Strates de corrosion Surfaces et interfaces	Marqueurs supérieurs de la limite de la surface d'origine (MSL)	Marqueurs inférieurs de la limite de la surface d'origine (MIL)	Marqueurs correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL)
surf S1e			
S1e	Présence d'éléments grossiers		
S1e/CP1e			
surf CP1e			
CP1e	Présence d'éléments grossiers		
CP1e/CP2.1i			Couche noire au sein de la couche de cuprite
CP2.1i	Présence d'éléments grossiers		
CP2.1i/CP2.2i			
CP2.2i	Présence d'éléments grossiers		
CP2.1i/CP2.3i			Couche noire au sein de la couche de cuprite
CP2.3i	Présence d'éléments grossiers		
CP2i/CP3.1i			Profil sub-rectiligne Transition nette Adhérence plus faible Couche noire au sein de la couche de cuprite
CP3.1i		Présence d'étain Propriétés semi-conductrices de type-n	
CP3.1i/CP3.2i			
CP3.2i		Propriétés semi-conductrices de type-n	
CP3.2i/CP3.1i			Couche noire au sein de la couche de cuprite
CP3.1i/CP4i			
CP4i		Présence d'étain	

Tableau 7.9 Comparaison des marqueurs pour la localisation de la limite de la surface d'origine sur la zone verte du rouleau de Qumrân.

Strates de corrosion Surfaces et interfaces	Marqueurs supérieurs de la limite de la surface d'origine (MSL)	Marqueurs inférieurs de la limite de la surface d'origine (MIL)	Marqueurs correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL)
surf S2e			
S2e	Présence grossiers	d'éléments	
S2e/CP3.1i			Profil sub-rectiligne Transition nette Couche noire au sein de la couche de cuprite Présence d'un décor
CP3.1i		Présence d'étain	
CP3.1i/CP3.2i			
CP3.2i			

Tableau 7.10 Comparaison des marqueurs pour la localisation de la limite de la surface d'origine sur la zone grise du rouleau de Qumrân.

Chapitre 8 Marqueurs de la limite de la surface d'origine

Les trois types de marqueurs de la limite de la surface d'origine, dont une première définition avait été proposée au chapitre 5 par rapport aux couches de corrosion, peuvent être définis en intégrant la notion plus générale de strate :

- Marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine, MSL (*superior limit of the original surface marker, SLM*) : caractère d'une strate indiquant que la limite de la surface d'origine est située au-dessous de cette strate ;
- Marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine, MIL (*inferior limit of the original surface marker, ILM*) : caractère d'une strate indiquant que la limite de la surface d'origine est située au-dessus de cette strate ;
- Marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine, MCL (*corresponding to the limit of the original surface marker, CLM*) : caractère de la surface d'une strate ou d'une interface de strates indiquant que la limite de la surface d'origine correspond à cette surface ou cette interface.

Rappelons que les deux premiers types de marqueurs fournissent une localisation relative de la limite de la surface d'origine alors que le dernier type livre une localisation précise de la limite de la surface d'origine. Nous avons vu un exemple d'emploi de certains marqueurs proposés dans la littérature dans le chapitre précédent.

Cet élargissement de la définition permet de prendre en compte les autres types de strate et leurs caractères dans la localisation de la limite de la surface d'origine. A ce titre, la structure de la corrosion peut fournir des indications en fonction de quelques précautions.

Il est important de rechercher quelles définitions peuvent être données, en termes de marqueurs, des indices recensés au chapitre 4. Ces définitions doivent être établies en fonction des caractères des strates, notamment des strates CP, définis au chapitre 6.

Nous donnerons dans ce chapitre quelques éléments de réflexion sur la définition et l'emploi des marqueurs. L'étude d'un seul marqueur impliquerait une étude approfondie tant du point de vue de sa reconnaissance au sein d'une strate que du mécanisme de corrosion associé.

Nous sommes conscients des imperfections de cette présentation mais nous espérons montrer l'importance et l'intérêt de ce type d'approche de la localisation de la surface d'origine.

8. 1 Structure de la corrosion et localisation de la surface d'origine

8.1.a Sédiments : présence d'une strate S

La présence de sédiments (strate S) est souvent considérée comme un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine. Cette considération est basée sur l'hypothèse que les sédiments recouvrent l'objet après son abandon et se trouvent plus ou moins cimentés par des produits de corrosion ou des dépôts (voire incorporés dans des strates CP ou D).

Cette assertion n'est pas toujours exacte et la "présence d'une strate S" ne constitue pas toujours un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine comme nous allons le voir.

En effet, dans le cas d'un objet soumis à un mécanisme de corrosion-érosion dans le milieu d'abandon, le matériau est progressivement éliminé et la surface ne correspond plus à la surface d'origine. Si des sédiments recouvrent ultérieurement l'objet, l'interface S/CP ou S/CM (voire S/M) ne correspond pas à la limite de la surface d'origine mais à la limite d'une surface représentative du moment où s'est interrompu le mécanisme de corrosion/érosion. Ce moment peut être très postérieur à l'abandon (Figure 8.1).

Un exemple est donné par un clou en cuivre déposé sur le sédiment ou sur une partie d'une épave. La surface peut disparaître par corrosion-érosion : les produits de corrosion sont régulièrement éliminés par l'abrasion du sable transporté par le courant marin (voir à ce sujet Pearson, C. 1987, p75). Puis la sédimentation progressive conduit à son enfouissement ; il se produit alors un changement de milieu qui

peut conduire à l'agglomération de sédiments (constitution d'une strate S), à la précipitation de carbonate de calcium (strate D), et éventuellement au développement de produits de corrosion qui contiennent alors des éléments du sédiment (strate CP).

L'interface S/M, D/M ou CP/M ne correspond pas à la surface d'origine car il ne s'agit pas de la surface lors de l'abandon de l'objet mais d'une surface correspondant à une étape de sédimentation au contact de l'objet.

Dans ce cas, la limite de la surface d'origine est perdue et il n'est pas possible de la retrouver. Lorsque ce phénomène n'affecte qu'une partie de l'objet, la re-connaissance de la forme est parfois encore possible mais seulement par extrapolation.

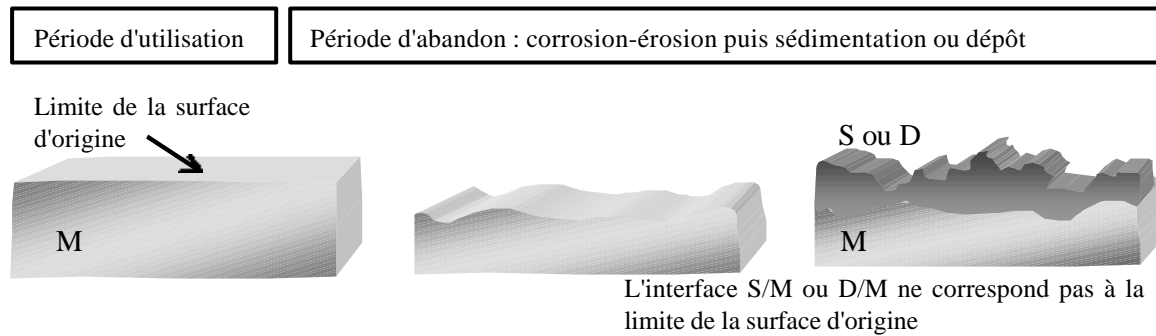


Figure 8.1 Problème de localisation de la limite de la surface d'origine dans le cas d'une surface soumise à un processus de corrosion-érosion puis de sédimentation ou dépôt.

Il nous a été donné d'observer un cas proche de celui-ci sur un clou en cuivre retrouvé sur l'épave du Patriote près d'Alexandrie (Egypte). Le clou était partiellement enfoui dans le sédiment dans une position proche de la verticale (Interface objet/sédiment/eau). Deux zones présentant le même type de corrosion (type I Robbiola) mais bien distinctes pouvaient être observées : une partie fine de contour irrégulier aux arêtes émoussées, et une partie présentant une section carrée régulière correspondant à la forme d'un clou en cuivre utilisé pour le doublage de la coque des navires au XVIII^e siècle. Dans ce cas, ces deux zones permettaient de comprendre le mécanisme de dégradation et d'interpréter cette particularité : le clou a été partiellement enfoui dans le sédiment et seule la partie restée en pleine eau a été abrasée par l'action du courant et du sable.

Mais dans un cas différent où le clou aurait été couché dans le sédiment, il aurait été difficile de déterminer la part de l'usure post-abandon ou pré-abandon. Cette distinction n'est pas sans influence sur l'interprétation archéologique de cet objet ; elle permet de déterminer l'état d'usure de l'objet lors de son abandon.

On doit donc considérer que dans ce cas la "présence d'une strate de sédiment" n'est pas un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine. Afin de pouvoir employer une strate S comme marqueur supérieur, il serait nécessaire d'établir l'absence d'un tel processus durant l'abandon. Il serait donc important de rechercher dans les strates des indices attestant de la présence ou de l'absence de tels processus d'altération.

Ce problème est commun à toutes les structures verticales de type "S ; M (ou CM)", "D ; M" ou même "CP ; M" lorsqu'un processus de corrosion-érosion ou de dissolution a pu se produire durant l'abandon. En présence de ce type de structure, il est indispensable de reconnaître un marqueur correspondant (MCL) afin de localiser la limite de la surface d'origine.

Mais la connaissance du milieu d'abandon (conditions environnementales mais aussi contexte archéologique) permet dans de nombreux cas d'écarter l'hypothèse de la présence de tels processus ; un milieu clos écarte la possibilité d'une corrosion-érosion, les valeurs de pH du sol permettent parfois d'estimer la probabilité d'une dissolution chimique du métal. Ceci implique que la qualification de marqueur supérieur (MSL) à la "présence d'une strate de sédiment" est sujette à des conditions liées à la connaissance du milieu d'abandon et du contexte archéologique.

8.1.b Dépôts : présence d'une strate D

Les strates de dépôt peuvent poser un problème identique dans le cas d'un processus de corrosion-érosion (Figure 8.1). Les strates de dépôts ne peuvent être considérées comme des marqueurs supérieurs (MSL) que dans des conditions similaires liées à la connaissance du milieu d'abandon et du contexte archéologique.

Mais cette restriction ne se limite pas aux cas de présence d'un processus de corrosion-érosion ou de dissolution durant l'abandon.

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre 4, certains auteurs considèrent la présence de carbonates de calcium comme un marqueur supérieur. Si ces auteurs font parfois allusion à la présence d'inclusions, cela n'est pas toujours précisé.

La présence d'inclusions comme du carbonate de calcium provenant de la terre en contact avec l'objet se retrouve dans la couche de corrosion située au-dessus de la surface d'origine (Organ, R.M. 1988, p 429). Dans le cas d'inclusions, le problème est similaire à celui des éléments grossiers (cf. infra).

Dépôts, précipitation à partir d'éléments chimiques du milieu

Mais le problème des dépôts est plus vaste car, de par leur définition, les dépôts se forment par précipitation chimique ou formation biologique. Ces processus peuvent se produire à la surface de l'objet mais également au cœur du matériau corrodé grâce aux fissures ou porosités diverses.

Ainsi, il est possible d'observer des formations plus ou moins importantes de dépôts qui pourront être considérées comme des strates mineures ou éventuellement des strates majeures.

Si les strates D ne peuvent constituer un marqueur supérieur, ces strates majeures ou mineures fournissent des indications sur les mécanismes d'altération. Un dépôt peut révéler la présence d'une fissure, en attester l'ancienneté de la formation et montrer que la fissure a été une voie de pénétration des espèces chimiques du milieu au sein du matériau corrodé (Figure 8.2).

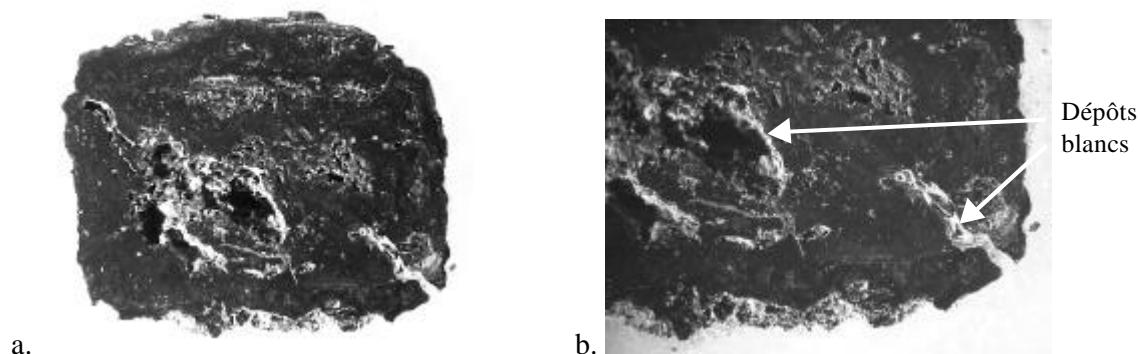


Figure 8.2 Coupe transversale d'un clou en fer forgé (largeur du clou 8 mm). La pénétration de la corrosion est totale. La structure est multicouche creuse. Des fissures pénètrent au cœur du matériau et sont partiellement couvertes de dépôts de couleur blanche.

Dépôts de carbonate de calcium dans les milieux marins

Les concrétions en milieu marin représentent un cas particulier de dépôt. Selon N.A.North dans le cas d'objets en métaux ferreux immergés dans les mers chaudes, les dépôts d'organismes marins se forment à partir d'une couche d'algues corallines qui s'installe sur la surface du métal dans les premières années de l'immersion (cf. annexe C).

Les conditions chimiques sont favorables à la précipitation du carbonate de calcium en milieu marin : la précipitation de carbonate de calcium (calcite ou aragonite) dépend du pH comme le montre la Figure 8.3. Au-delà d'un pH de 8,5, la solubilité de ces composés est très faible. La température a également une influence importante ; les mers chaudes étant plus favorables à la précipitation (Pearson, C. 1987, p 7).

En revanche le potentiel redox a peu d'influence ; la précipitation est donc possible dans les milieux oxydants ou réducteurs. Mais d'autres paramètres peuvent modifier la concentration totale de carbonate de calcium dans l'eau et sa précipitation, ce qui entraîne des particularités propres à différentes mers (Pearson, C. 1987, p 13). Le pH sur les zones cathodiques peut atteindre des valeurs supérieures.

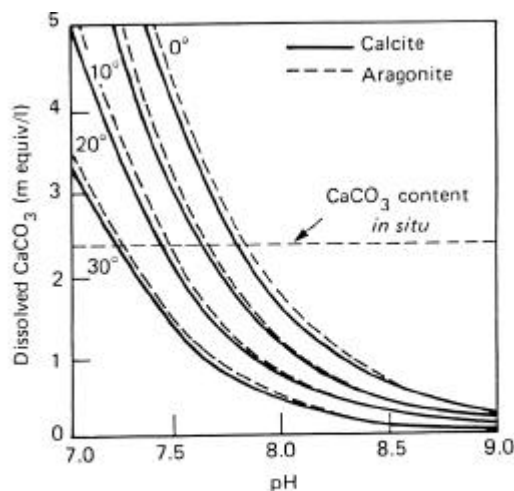


Figure 1.5 Solubilities of calcite and aragonite in 19‰ Cl seawater as a function of pH. (From Dietrich, 1963, with permission of John Wiley and Sons.)

Figure 8.3 Solubilités de la calcite (trait plein) et de l'aragonite (trait pointillé) dans l'eau de mer en fonction du pH. Les 4 groupes de courbes représentent les solubilités aux températures de 0°C, 10°C, 20°C et 30°C (Pearson, C. 1987, p 7).

Mais la précipitation chimique du carbonate de calcium n'est pas la cause majeure de la présence d'un dépôt. La présence d'organismes marins est à l'origine de la formation des concrétions marines, tout du moins jusque vers 200 m de profondeur (Pearson, C. 1987, p 12).

Sur les métaux ferreux (fonte et fer forgé), les organismes marins colonisent rapidement la surface en raison de la non-toxicité des produits de corrosion du fer. Dans l'exemple de l'épave du Batavia (Australie), la formation d'une concrétion s'est effectuée en plusieurs étapes présentées en annexe C (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 77) :

- ◆ Colonisation de la surface du métal par une couche d'algues corallines ;
- ◆ Croissance d'organismes sur ce substrat (algues, mollusques, coraux) emprisonnant des particules de sable et d'autres matériaux divers en suspension dans l'eau ;
- ◆ Recouvrement progressif de la surface par la concrétion ;
- ◆ La corrosion du métal se poursuit sous la concrétion.

Si le dépôt des organismes marins se produit dès l'abandon, la présence d'un dépôt constitue un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine car ces organismes ne sont pas susceptibles d'être déplacés ou détruits par la suite. Ils sont fixés dans la concrétion par différents facteurs :

- ◆ Accumulation ultérieure sur les couches déjà formées ;
- ◆ "Fossilisation" de la structure par remplacement chimique du carbonate de calcium par le carbonate de fer ;
- ◆ Cimentation par les précipitations de carbonate de calcium.

L'évolution de la corrosion se poursuit par la dissolution du carbonate de calcium du squelette de ces organismes. Mais cette dissolution ne conduit pas à la disparition de leur structure.

Mais la reconnaissance de ces organismes marins n'est pas facile pour plusieurs raisons :

- ◆ Leur faible taille (quelques dixièmes de mm pour la plupart) ;
- ◆ Leur caractère fragmentaire (il s'agit parfois de débris d'organismes) ;
- ◆ Leur inclusion dans des produits de corrosion de couleur noire ou brun-rouge ;
- ◆ Le remplissage de leurs espaces vides par précipitation de produits de corrosion de même couleur.

Certains cas montrent toutefois un processus de remplacement inachevé (fossilisation). N.A.North et I.D.MacLeod en fournissent un exemple qui montre une structure fantôme d'organismes marins dans les produits de corrosion du fer (Figure 8.4).



Figure 8.4 Micrographie d'une concrétion recouvrant un boulet de canon de l'épave du Batavia (1629). Les zones gris foncé sont constituées d'oxydes de fer alors que les zones gris clair contiennent du carbonate de fer $FeCO_3$. Aucun carbonate de calcium n'a été détecté mais l'on distingue la structure des organismes marins. Les zones blanches sont vides, x300. (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 69).

Dans le cas des dépôts d'organismes marins formant une concrétion, la présence de carbonate de calcium n'est pas un marqueur supérieur. C'est la présence d'une structure d'organismes marins dans laquelle le carbonate de calcium a été transformé en produits de corrosion du fer selon un processus de remplacement pseudomorphe, qui constitue un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine.

8.1.c Noyau métallique : présence d'une strate CM ou M

La présence d'une strate M constitue un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine avec néanmoins quelques rares exceptions.

Dans le cas d'un objet isolé, l'indication fournie par une strate M n'est pas ambiguë. Mais si la présence d'une strate M permet de localiser la limite de la surface d'origine au-dessus de la strate, elle peut aussi faire partie de la surface de l'objet, en tant que dorure ou décor d'incrustation, et ne pas constituer le cœur du matériau de l'objet. La tête de Minerve en bronze qui avait reçu 6 dorures successives dans l'antiquité (Figure 5.3) est un cas où plusieurs strates M peuvent faire partie de la surface de l'objet.

Cet emploi de la présence d'une strate M comme marqueur de la limite de la surface d'origine ne présente pas de difficulté et a été déjà reconnu par de très nombreux auteurs (cf. chapitre 4).

Dans le cas d'objets plaqués (dorés, étamés, etc.) associés par la corrosion en un seul bloc, la présence d'une strate M est parfois plus difficile à interpréter car il est alors nécessaire d'identifier à quel objet doit être rattachée chaque strate observée.

Rappelons que la présence d'une strate M ne constitue jamais un marqueur correspondant (MCL). Ainsi dans le cas d'un objet non corrodé, comme le sont la plupart du temps les objets en or (d'un titre élevé), la localisation de la limite de la surface d'origine est aisée : elle correspond à la limite de la surface présente. Mais dans ce cas facile, cette localisation n'est pas déterminée seulement par la présence de la strate M ; elle dépend aussi de l'interprétation qui est faite du profil de la surface présente. C'est donc la reconnaissance d'un profil remarquable interprété comme correspondant au profil de la surface d'origine qui permet cette localisation. Nous verrons ultérieurement que selon sa qualification et son interprétation, un profil de surface peut être considéré comme un marqueur correspondant (MCL).

La reconnaissance d'un objet non corrodé repose donc sur deux marqueurs : une identification du matériau comme une strate M et une attribution de marqueur correspondant au profil de la surface présente.

Dans ce cas, il est encore nécessaire de supposer l'absence de matériau non métallique constituant la surface d'origine. En effet, la présence d'une peinture ou d'un vernis (strate NMM) sur le métal lors de l'abandon définit la surface d'origine comme constituée de ces différentes couches. La limite de la surface d'origine est alors la limite supérieure de la couche de peinture par exemple. Les mécanismes d'altération à l'œuvre durant la période d'abandon peuvent avoir fait disparaître à nos yeux ces strates de matériaux non métalliques : la limite de la surface présente ne correspond donc pas à la limite de la surface d'origine de l'objet mais à la limite de la surface d'origine de la partie métallique.

Cette notion de profil est également employée pour déterminer la non-correspondance de la surface présente avec la surface d'origine. Dans le cas d'objets en fer forgé provenant de milieux où le pH est acide (eaux de mine, eaux douces stagnantes, ou certains milieux marins), l'objet nous parvient parfois constitué d'une seule strate M ou CM. La surface peut apparaître "fibreuse" révélant la structure métallurgique (cf. Annexe C). Dans ce cas, c'est également l'interprétation du profil de la surface présente qui permet de conclure à la perte de la limite de la surface d'origine (Figure 8.5).



Figure 8.5 Extrémité d'un crochet en fer forgé provenant de l'épave de la Slava Rossi (XVIII^e siècle) coulée en Méditerranée. La structure métallurgique fibreuse du fer forgé est révélée par la corrosion. L'interprétation du profil de la surface présente permet d'établir que celle-ci ne correspond pas à la surface d'origine (Photographie R.Bertholon.EDF-Valectra).

La "présence d'une strate CM" constitue de la même manière un marqueur inférieur (MIL).

Dans le cas d'une strate CM dispersée, une confusion est possible avec des cristaux métalliques formés par re-déposition à partir des produits de corrosion. Ces cristaux forment une strate M généralement dispersée au sein des strates CP ; dans ce cas la présence de ce type de strate M ne constitue pas un marqueur inférieur (MIL). Ce phénomène est susceptible de se produire pour des métaux dont l'enthalpie de réduction est faible comme le cuivre ou l'argent (cf chapitre 4). Ce phénomène ne se produit pas pour le fer et ses alliages.

Il nous a été possible d'observer un tel phénomène sur des objets en alliages cuivreux (probablement des laitons d'après la couleur jaune du métal de base) d'époque médiévale provenant du site de Tourcoing (France) qui n'avaient pas été traités antérieurement. La structure de la corrosion était multicouche et cratériforme, parfois perforante. Des cristaux rouges de cuivre réduit dont la largeur pouvaient atteindre 2 mm, étaient présents dans les strates CP au-dessus et au sein des cratères. Dans ce cas, la situation et la couleur de cette strate M dispersée ne laissent pas de doute sur sa formation par re-déposition.

Certaines structures verticales mono-, bi- ou multicouches avec noyau métallique peuvent être associées à des strates M, CM et CP particulières et constituer un type de corrosion résultant d'un mécanisme de corrosion sélective. La reconnaissance d'un tel mécanisme de corrosion permet de localiser la limite de la surface d'origine à l'interface CP/CM.

Ce cas est fréquent sur les objets archéologiques. Dans les alliages argent-cuivre, l'élément cuivre est oxydé, diffuse dans le milieu et se dépose sous forme d'une strate CP de produits de corrosion du cuivre pauvre en argent. Sur une certaine épaisseur, le métal est appauvri en cuivre et enrichi en

argent. Ce phénomène est aussi connu sous le nom d'enrichissement superficiel (*surface enrichment*). La structure peut être décrite par "CP (n); CMi ; Mi". Grâce au mécanisme de corrosion sélective qui est une sorte de corrosion galvanique à l'échelle de la structure métallurgique, l'interface CP/CM peut correspondre à la limite de la surface d'origine. La localisation de la limite de la surface d'origine passe par l'identification à un type de corrosion.

8.1.d Matériaux non métalliques : présence d'une strate NMM

Les matériaux non métalliques doivent être identifiés et leur appartenance ou non à l'objet doit être déterminée avant de pouvoir être employés pour la localisation de la limite de la surface d'origine.

Dans le cas de matériaux non métalliques (strate NMM) faisant partie de l'objet, la présence d'une strate NMM constitue un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine. Dans les cas où leur altération ne s'est pas accompagnée de modifications dimensionnelles, leur interface supérieure peut correspondre à la limite de la surface d'origine de l'objet. Ces cas nécessitent une connaissance approfondie des mécanismes d'altération spécifiques de ces matériaux.



Figure 8.6 Plaque d'émail champlevé d'époque médiévale (site de Freteval). La surface de l'émail altéré, probablement suite à un incendie, peut correspondre à la limite de la surface d'origine de l'objet. La connaissance des mécanismes d'altération du verre est ici essentielle à cette localisation.

L'interface inférieure des strates NMM peut donner une indication sur la localisation de la limite de la surface d'origine de la partie métallique (et non de la surface d'origine de l'objet). La présence d'une strate NMM constitue alors un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine de la partie métallique.

8.1.e Pseudomorphes de matériaux organiques : présence d'une strate POM

Les strates POM, constituées de pseudomorphes de matériaux organiques, peuvent être classées en deux catégories selon l'origine du matériau organique.

D'une part les pseudomorphes de matériaux organiques appartenant à l'objet ou à d'autres "objets" en contact, et d'autre part les pseudomorphes de matériaux organiques associés fortuitement à l'objet métallique. Ces différences résident dans l'interprétation archéologique de ces matériaux plus que dans leur nature.

Ainsi dans le premier cas, les matériaux susceptibles de subir un mécanisme de remplacement pseudomorphique sont le bois, le cuir (Figure 8.7), la fourrure, la peau (humaine principalement, Figure 8.7), les fibres textiles (laine, lin, coton, soie, chanvre, etc;), les fibres végétales (vannerie, sparterie).

La seconde catégorie comprend le bois, les fibres végétales et les restes d'animaux. Bois et fibres végétales peuvent se retrouver en contact fortuitement avec l'objet dans le cas de contexte de

destruction (incendie, effondrement d'une structure) ou de remblais. Les restes d'animaux comprennent notamment les pupes de mouches.

Des fibres végétales sont fréquemment retrouvées dans les strates CP. Leur présence est le plus souvent fortuite mais dans certains cas, ces fibres représentent le seul témoin d'un "objet" associé, comme dans le cas de fourreaux d'épées en fer retrouvés dans une tombe sur le site de La Mailleraye (France). Les fourreaux d'épées avaient été enveloppés de fibres végétales lors du rituel d'inhumation. Des traces en étaient conservées dans les produits de corrosion selon un processus de minéralisation négative.

La bonne conservation du charbon de bois ne permet pas de classer ce matériau parmi les pseudomorphes de matériaux organiques. Selon leur importance et leur situation, les charbons de bois pourront être apparentés à une strate NMM ou considérés comme éléments grossiers de strates S, D ou CP.

La distinction de ces pseudomorphes n'est pas seulement un problème d'interprétation archéologique. Selon la nature de ces pseudomorphes, la présence d'une strate POM peut ou non servir de marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine.

En effet, les mécanismes de formation de ces pseudomorphes reposent soit sur les propriétés de toxicité des sels métalliques (cas du cuivre et de ses alliages), soit sur une adéquation entre la vitesse de la corrosion et la vitesse de dégradation du matériau organique. Ces mécanismes ont été étudiés par R.Janaway (Janaway, R. 1983; Janaway, R.C. 1989). On peut distinguer 3 cas :

1. Dans un milieu favorable à la dégradation des matériaux organiques et à la conservation du métal, les matériaux organiques sont détruits avant d'être investis par les sels métalliques ; on ne retrouve pas de pseudomorphes ;
2. Dans un milieu favorable à la conservation des matériaux organiques et à la corrosion du métal, les sels métalliques peuvent investir partiellement les matériaux ; la bonne conservation des matériaux organiques dans ce cas permet de les classer comme strate NMM plutôt que POM ;
3. Un mécanisme de remplacement pseudomorphique peut se produire dans un milieu défavorable à la conservation des matériaux organiques et du métal, et où il y a adéquation des vitesses de dégradation des matériaux en présence, organiques et métalliques.

Dans le deuxième cas, la bonne conservation des matériaux organiques ne permet pas d'affirmer que ceux-ci étaient en contact avec l'objet lors de l'abandon. Ils ont pu se déposer sur la partie métallique corrodée ultérieurement. Si le matériau organique s'est retrouvé en contact bien après l'abandon et donc après le début de la corrosion du métal, il ne peut plus fournir d'indication sur la localisation de la limite de la surface d'origine ; il s'agit d'un cas déjà étudié à propos des strates de sédiment (cf. supra).

Dans le troisième cas, deux scénarii peuvent être imaginés :

1. les mécanismes de dégradation des matériaux organiques et du métal débutent dès l'abandon ;
2. les mécanismes de dégradation des matériaux organiques et du métal ne débutent pas dès l'abandon mais après un certain laps de temps.

Dans tous les cas, il est essentiel que les mécanismes de dégradation soient concomitants et que les matériaux soient en contact. En effet, si les matériaux organiques ne sont pas en contact étroit avec le métal lors du début de la corrosion, ils ne sont pas conservés.

Selon les propriétés des sels métalliques (toxicité des sels de cuivre) et la vitesse des mécanismes, les pseudomorphes seront de différents types (cf. chapitre 6).

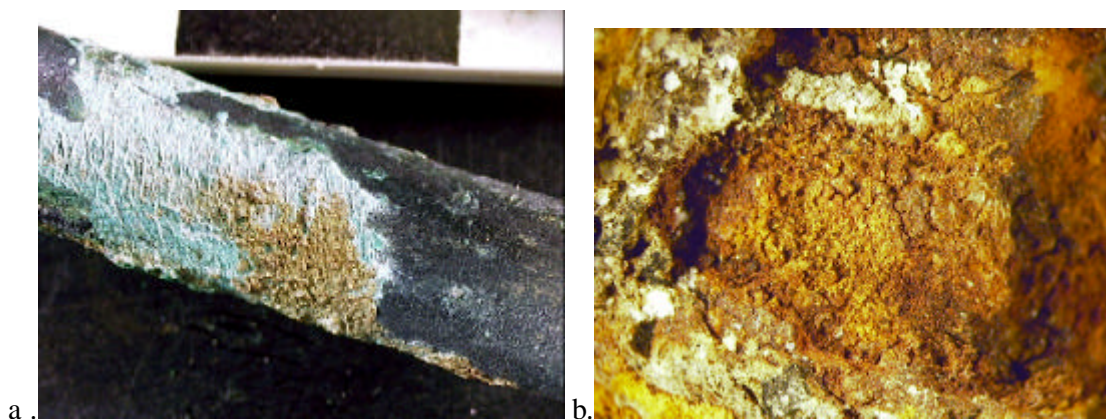


Figure 8.7 Pseudomorphes de matériaux organiques (strates POM) a. Strate POM (bleu pâle) composée de produits de corrosion du cuivre présentant une microstructure de peau humaine en minéralisation négative ; elle est partiellement recouverte par le sédiment (brun), la structure verticale est ici "Se ; POMe,n ; CPe ; CMi". b. Strate POM (brun) composée de produits de corrosion du fer présentant une microstructure de cuir en minéralisation positive partielle, visible après élimination des strates Se, De et CPe qui la recouvraient. Il s'agissait d'une lanière en cuir attachée à une boucle. La structure verticale se combine ici avec une structure horizontale des strates externes : "(Se - De - CP1e) ; POMi,ip ; CP2i,c" (largeur de l'image 2,2 cm).

L'utilisation de la présence d'une strate POM comme marqueur inférieur nécessite de déterminer que le matériau organique était en contact avec la partie métallique de l'objet lors de l'abandon.

Si la strate POM est constituée de matériaux faisant partie de l'objet ou de matériaux associés à l'objet lors de l'abandon, la présence de cette strate peut constituer un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine.

En revanche, la présence de pseudomorphes de matériaux organiques associés fortuitement à l'objet ne constitue pas un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine car il est possible que cette association fortuite se soit produite ultérieurement à l'abandon, par effondrement d'un cercueil par exemple. Dans ce cas les pseudomorphes de matériaux organiques peuvent se former sur une surface qui n'est pas la surface d'origine mais une surface caractéristique d'un état postérieur à l'état d'origine.

Si la corrosion antérieure à cette association fortuite a conduit à la dissolution du métal, la présence d'une strate POM constituée de matériaux ne faisant pas partie de l'objet se rattache au cas déjà mentionné dans l'étude des strates de sédiments (cf. supra.).

Si la corrosion antérieure à cette association fortuite a conduit à la formation de strates CP, la présence d'une strate POM constituée de matériaux ne faisant pas partie de l'objet constitue néanmoins un marqueur inférieur (moins précis). Il faut donc déterminer la nature de l'altération antérieure à l'association pour évaluer de la validité du marqueur.

Le cas des pupes de mouche est différent car bien que ne s'agissant pas de matériaux organiques faisant partie d'un objet, leur présence est étroitement liée aux circonstances de l'abandon. Fréquentes sur les métaux ferreux, les pupes de mouche sont plus rares sur les métaux cuivreux et nous ne connaissons pas de cas de leur présence sur d'autres métaux. Très vulnérables à la dégradation, leur présence indique une vitesse rapide du mécanisme de corrosion ; la corrosion a investi la surface avant la disparition de la puce pour la fossiliser.

L'étude des pupes de mouche permet aussi d'évaluer la saison où la corrosion a pris place ou plus généralement celle de l'enfouissement, étude nécessitant la collaboration d'un "archéo-entomologue".

La présence d'une strate POM constituée de pupes de mouches constitue donc un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine.

L'étude des strates POM est donc d'une grande importance archéologique mais nous avons vu qu'elle a également des implications sur la localisation de la limite de la surface d'origine.

L'absence de pseudomorphes de matériaux organiques dans des milieux a priori favorables à leur formation peut également s'avérer capitale pour l'interprétation archéologique d'un objet ou même d'un site. Dans le cas du sanctuaire celtique de Gournay-sur-Aronde, l'absence de pseudomorphes de matériaux organiques et l'étude des déformations reçues par les armes, montre que les armes avaient été exposées durant plusieurs années à l'atmosphère avant leur dépôt dans le fossé intérieur (Brunaux, J.L. et Rapin, A. 1988).

8. 2 Classement des marqueurs selon les caractères des strates CP

Après avoir précisé les caractères des strates CP lors de la présentation de la méthode descriptive, nous pouvons réexaminer les marqueurs proposés par les différents auteurs et rassemblés dans un tableau au chapitre 4. Ces marqueurs sont reconsidérés en fonction des caractères des strates CP.

8.2.a Marqueurs liés à la morphologie

Aucun auteur n'a mentionné de marqueur lié à la morphologie particulière d'une strate. Les morphologies sont parfois prises en compte dans la définition des types de corrosion mais ne constituent pas en elles-mêmes de marqueur.

8.2.b Marqueurs liés à la microstructure

Microstructures particulières

Parmi les microstructures particulières, nous mentionnerons ici le cas des microstructures issues de la structure métallurgique d'origine du métal, c'est-à-dire essentiellement les microstructures dendritiques pseudomorphes et granulaires pseudomorphes.

Nous en avons vu des exemples dans la première partie de ce mémoire. L'on peut citer également ici les porosités, les inclusions de sulfures, les nodules de plomb et la présence de la phase delta qui sont courantes dans certaines strates CP des bronzes (Pernot, M. 1999), la conservation de certaines phases du bronze ou du fer (Organ, R.M. 1988, p 429), la présence d'une microstructure dendritique pseudomorphe conservée dans les strates CP situées sous la dorure de bronzes dorés (France-Lanord, A. 1964). Dans ce cas, la surface d'origine est de toutes façons facilement repérée par la dorure.

Dans le cas du fer forgé en milieu marin, la corrosion pénètre dans le métal en suivant préférentiellement les inclusions orientées dans le sens du forgeage. L'aspect fibreux de cette corrosion ressemble à la structure du bois (cf. supra).

Dans le cas de la fonte, la structure du graphite est conservée dans la couche graphitisée. Le réseau tridimensionnel des lamelles de graphite permet de conserver la forme de cette strate.

La présence d'une microstructure dendritique ou granulaire pseudomorphe nous semble pouvoir être considérée comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine.

Facès des agrégats cristallins

Les exemples d'observations de la taille et de la morphologie des cristaux sont pour l'instant peu nombreux.

Nous avons déjà mentionné les observations de R.M.Organ pour qui la taille et l'orientation des cristaux semblent être un point important (Organ, R.M. 1988). Il rapporte que la croissance des cristaux d'oxyde est épitaxiale dans les premières couches atomiques, mais lors de la poursuite de la croissance, des fissures se forment et l'orientation des grains est alors différente.

Nos observations sur le rouleau de cuivre de Qumrân (cf chapitre 7) nous conduisent à considérer ce caractère comme potentiellement intéressant pour la localisation de la limite de la surface d'origine, mais il nous semble prématuré d'envisager une qualification de marqueur.

8.2.c Marqueurs liés à la couleur et aux propriétés optiques

Couleur, brillance et matité, éclat

Ces caractères ne nous semblent pas pouvoir être considérés comme des marqueurs de la limite de la surface d'origine.

Ils sont indispensables dans la description de la corrosion car ils peuvent donner de précieuses orientations sur une composition éventuelle (et non des identifications).

Radiographie X

La radiographie X permet de distinguer d'une part des matériaux présentant des opacités différentes aux rayons X, et d'autre part des variations d'épaisseurs de ces matériaux.

La distinction entre matériaux différents permet de localiser un décor d'incrustation (damasquinure) ou un placage (dorure, argenture, cuivrage, étamage) quand bien même des décors ne seraient pas visibles.

La boucle en fer étamée de Saint-Denis est un bon exemple d'image obtenue avec un objet plaqué (Figure 8.8).

L'image radiographique résultant de ces deux paramètres principaux, opacité des matériaux et épaisseur, il est parfois difficile de distinguer leurs influences respectives dans la formation de l'image.

On remarque néanmoins sur de nombreux objets en fer des zones distinctes dont les contours sont géométriques ou réguliers malgré une pénétration et une extension totales de la corrosion et une surface corrodée irrégulière (Figure 8.9). Sur le fragment en haut, on distingue de part et d'autre du centre 4 zones. La zone n°2 présente un profil rectiligne et une densité d'image relativement plus faible que les autres zones. Une densité d'image plus faible correspond soit à un matériau plus opaque aux rayons X, soit à une épaisseur plus grande.

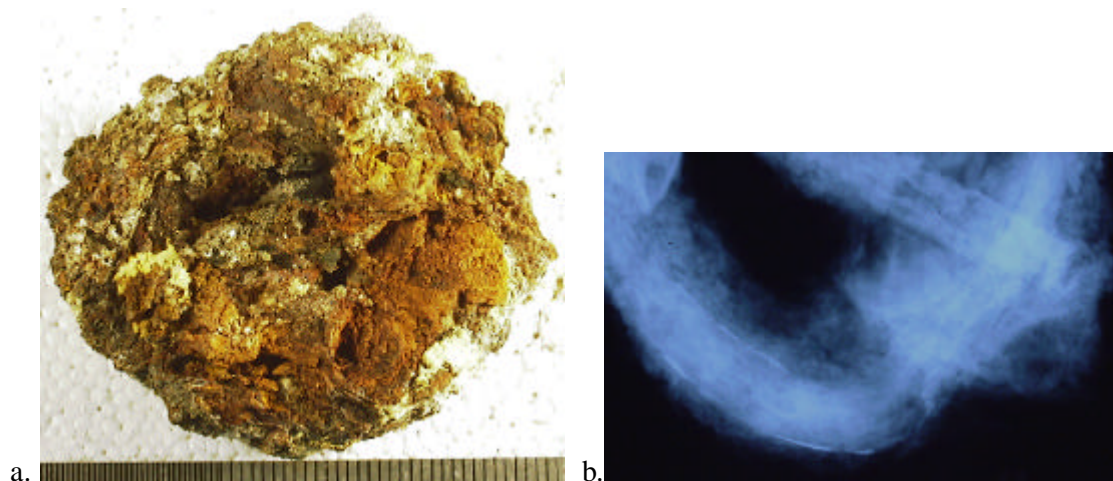


Figure 8.8 Boucle en fer d'époque médiévale provenant de Saint-Denis (France). a. état de découverte. b. radiographie X, on distingue la forme générale d'un angle de la boucle à la liaison avec la traverse. Le départ de l'ardillon est visible en haut à droite. Un fin liséré de faible densité d'image est visible de part et d'autre de l'image de la boucle en bas à gauche. Ce liséré correspond à un étamage (étude en cours).

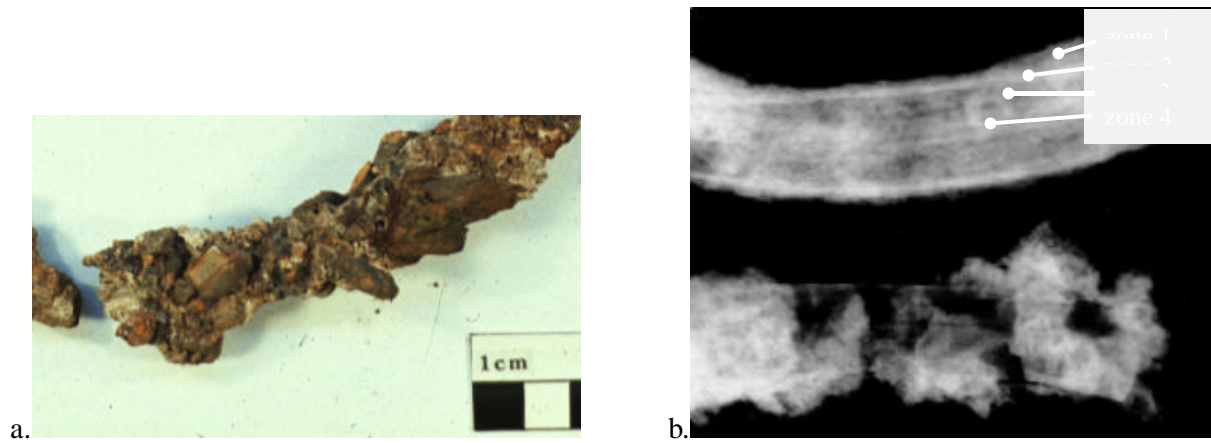


Figure 8.9 Compas d'épaisseur en fer d'époque romaine provenant du site de la Porte Sud de Jerash (Jordanie). a. Vue de la surface de découverte irrégulière comprenant des sédiments très adhérents. b. radiographies X de deux fragments.

Sur le schéma de la Figure 8.10 , les segments représentent les variations d'épaisseurs de strates. A droite est figurée une strate continue creuse de section rectangulaire. Les rayons sont ici supposés parallèles, ce qui est le cas lorsque l'objet est petit (quelques cm de haut) et la source éloignée (environ 1 m). Les épaisseurs plus importantes conduisent à des absorptions différentes du rayonnement et donc à des zones de plus faible densité d'image. Ce schéma permet d'interpréter l'image de la Figure 8.9. Dans le cas de ce compas, nous sommes en présence d'une strate de section rectangulaire présentant une opacité aux rayons X plus importante que les strates situées au-dessus ou au-dessous. La radiographie X fournit ce type d'information seulement et non la localisation de la limite de la surface d'origine.

Il reste ensuite à déterminer si la limite de la surface d'origine correspond à l'interface supérieure ou inférieure de cette strate, ou encore si elle se situe au sein de cette strate ou ailleurs.

En supposant que cette opacité relative plus importante provienne d'une plus grande compacité de la strate, la radiographie X est un moyen indirect d'évaluer la compacité dans ce second cas.

Dans le premier cas, la radiographie permet de détecter une strate présentant une opacité plus grande aux rayons X en raison d'une composition différente. Dans un second temps, il reste à établir que cette strate peut fournir une indication sur la localisation de la surface d'origine.

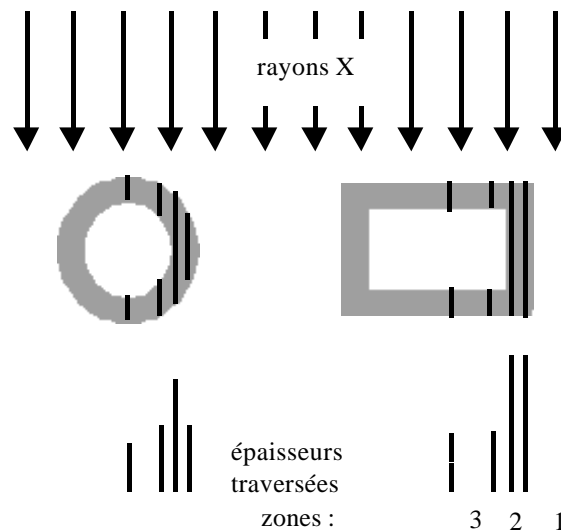


Figure 8.10 Épaisseurs traversées par les rayons X selon la forme géométrique d'une strate continue creuse.

La radiographie X peut fournir des informations sur la localisation de la limite de la surface d'origine par l'intermédiaire de plusieurs interprétations mais une particularité d'une image radiographique ne constitue en aucun cas un marqueur de la limite de la surface d'origine.

8.2.d Marqueurs liés à la composition

Éléments grossiers

De nombreux auteurs rapportent que la présence d'éléments grossiers (éléments allogènes) comme des grains de sables, constitue un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine. Quelle est la validité de ce marqueur ? Nous avons déjà examiné les problèmes que pose l'attribution d'un rôle de marqueur à une strate de sédiment. Ici, nous abordons le rôle des éléments grossiers dans les strates CP en considérant le cas favorable de faible probabilité de corrosion-érosion.

Tout d'abord, rappelons que la présence de grains de sable au contact d'un métal peut résulter d'une technique de coulée au sable pratiquée sur les alliages cuivreux, ferreux et les alliages de plomb.

Lors de la coulée du plomb sur sable, des grains de sable peuvent être inclus dans le métal ; ceci peut être le cas de tous les métaux coulés en sable bien qu'en ce qui concerne les métaux cuivreux, les traitements de finition (réparation, ciselure et polissage) font généralement disparaître ce type de défaut. La présence de grains de sable ne peut être un critère absolu ; il est important de différencier les grains de sable provenant du contexte d'enfouissement de ceux pouvant résulter de la coulée.

Mais les éléments grossiers comme les grains de sable proviennent le plus souvent du milieu d'enfouissement. La nature et la taille des éléments grossiers vont avoir une influence sur le mécanisme de corrosion ; en retour celui-ci va influencer la validité et la précision de ce marqueur supérieur.

La taille des particules du sol (texture du sol) a une grande influence sur le mécanisme de la corrosion de même que la saturation en eau. Nous reprenons ici les hypothèses elles-mêmes reprises par T.Stambolov d'après les travaux de T.Markovic (Stambolov, T. 1985, p36). Il semble que cet aspect de la corrosion puisse avoir une influence sur la localisation des éléments grossiers par rapport à la surface d'origine.

Les conditions physico-chimiques aux points de contact entre la surface métallique et les particules du sol dépendent de la taille des particules, de la saturation en eau et de la présence d'oxygène dans les pores (espaces entre les particules).

Dans un sol poreux (par exemple sablonneux) non-saturé d'eau, l'oxygène diffuse aisément. L'eau et l'air sont présents dans les espaces entre les particules du sol et la surface du métal. La réaction de réduction de l'oxygène dissout peut avoir lieu et se produira préférentiellement sur les zones de la

surface métallique qui ne sont pas en contact avec les particules. Ces zones seront cathodiques (Figure 8.11). Sur les zones en contact avec les particules, l'accès de l'oxygène est plus difficile. Sur ces zones anodiques se produit la dissolution du métal : la corrosion se fait préférentiellement sous les particules du sol.

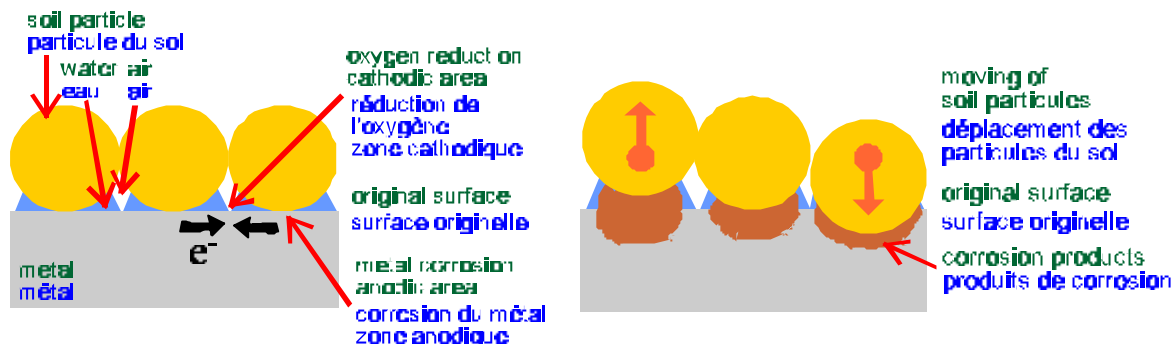


Figure 8.11 Déplacement des particules du sol dans un milieu poreux non saturé lors du stade initial de la corrosion (dessin de l'auteur d'après T.Stambolov (Stambolov, T. 1985, p 32)).

Les particules du sol peuvent alors être "scellées" par les produits de corrosion formés à la surface. Si ce phénomène se produit sans déplacement des particules du sol, leur présence confère une bonne précision à ce marqueur supérieur. Inversement si les particules du sol peuvent bouger avant d'être piégées par les produits de corrosion, il convient d'examiner dans quel sens peut se faire le déplacement et quel est son amplitude.

Le sens du déplacement peut être variable selon les deux hypothèses suivantes :

- ♦ S'il y a dissolution du métal et précipitation des produits de corrosion à distance, une particule peut "s'enfoncer" sous la limite de la surface d'origine ;
- ♦ S'il y a formation de produits de corrosion *in-situ*, ceux-ci peuvent soulever les particules au-dessus de la limite de la surface d'origine. Il n'y a que peu de doute concernant la possibilité de ce mouvement ; la force considérable développée par les produits de corrosion lors de leur formation est bien connue dans le domaine du bâtiment ou de la sculpture lorsque la rouille fait éclater la pierre.

L'amplitude du déplacement est difficile à évaluer. Elle devrait aussi dépendre de la superficie de la zone anodique et donc de la taille des particules ; une grande zone anodique rendant possible a priori une dissolution plus profonde ou une formation de produits de corrosion plus importante. On pourrait en conclure que plus les particules sont petites, plus le déplacement serait faible.



Figure 8.12 Déplacement des particules du sol dans un milieu poreux saturé d'eau lors du stade initial de la corrosion (dessin de l'auteur d'après T.Stambolov (Stambolov, T. 1985, p 32)).

Dans un sol poreux saturé d'eau, le système oxydo-réducteur est différent. La surface des particules est plus riche en oxygène car celui-ci peut être retenu par les irrégularités de surface. Les zones de contact sont dans ce cas les zones cathodiques où peut se produire la réduction de l'oxygène dissout. Les zones de non-contact avec les particules du sol sont alors le siège de la dissolution du métal. La corrosion se fait préférentiellement entre les particules du sol (Figure 8.12).

Dans ce deuxième cas, les particules du sol peuvent également être "scellées" par les produits de corrosion formés à la surface. Le déplacement possible est un soulèvement des particules poussées par les produits de corrosion formés dans les pores à la surface du métal. Les produits de corrosion se formant dans les pores, il nous semble peu probable que les particules puissent se retrouver sous la limite de la surface d'origine puisqu'elles sont déjà scellées par les produits de corrosion lorsque la surface sous la particule se corrode.

L'amplitude du déplacement est ici difficile à évaluer. Elle devrait dépendre de même de la superficie de la zone anodique et donc de la taille des pores c'est-à-dire aussi de la taille des particules ; une grande zone anodique rendant possible a priori une formation de produits de corrosion plus importante. Ici aussi on pourrait en conclure que plus les particules sont petites, plus le déplacement serait faible.

Comme le souligne T.Stambolov, les phénomènes de polarisation modifient la corrosion dans de tels milieux. Dans un sol poreux non saturé de pH neutre, la réaction cathodique sera principalement la réduction de l'oxygène alors que dans un sol légèrement acide pourra se produire la réaction de réduction du proton H^+ qui conduit à la formation d'hydrogène. Si l'oxygène est disponible, la corrosion pourra se poursuivre. Mais la formation des produits de corrosion peut réduire la surface des zones anodiques, la vitesse de la corrosion diminuera fortement ; c'est le phénomène de polarisation anodique car c'est la vitesse des réactions anodiques qui contrôle alors la vitesse globale de la corrosion.

Logiquement, des particules fines comme les argiles ou les limons entraînent de multiples petites zones anodiques qui seront rapidement recouvertes de produits de corrosion, diminuant ainsi la vitesse de la corrosion. Inversement des particules grossières comme les sables entraînent la formation de zones anodiques et cathodiques plus grandes ; les zones anodiques seront moins rapidement recouvertes de produits de corrosion limitant la polarisation anodique et facilitant ainsi la poursuite de la corrosion.

Inversement dans un milieu poreux saturé d'eau, la poursuite de la réaction de réduction de l'oxygène dépend de la surface totale des particules. Des particules fines facilitent dans ce cas la corrosion.

Deux facteurs peuvent modifier ce scénario : l'absence ou la rareté en eau qui empêche ou diminue les réactions électrochimiques, ou une faible porosité qui diminue l'accès de l'oxygène.

Terminologie	(Pearson, C. 1987, p 8) en milieux marins	(Lamoureux, J.-J. 1994, p 134) d'après ASTM (1) et US Soil Survey (2)	(Baize, D. et Jabiol, B. 1995, p 120)
Argiles	< 4 μm	< 15 μm ¹	
Limons	4 μm - 62 μm	15 μm - 80 μm ¹	
Sables fins	62 μm - 2 mm -	80 μm - 400 μm ¹	
Sables grossiers		400 μm - 2,5 mm ¹	
Graviers		2,5 mm - 15 mm ²	2 mm - 20 mm
Graviers grossiers		15 mm - 70 mm ²	20 mm - 50 mm
Cailloux			
Pierres		> 70 mm ²	50 mm - 200 mm

Tableau 8.1 Classement des particules du sédiment selon leurs dimensions. Les dimensions sont toujours indicatives et ne constituent pas des limites strictes (Rappels : 1 mm = 1000 μm (micron), ASTM : American Society for Testing and Materials).

Dans le cas des sédiments marins, la teneur en eau des sédiments dépend de la taille des particules et du degré de compactage, proportionnel à l'épaisseur de la couche de sédiment et à la profondeur. La teneur en eau du sédiment (peu après son dépôt) augmente lorsque la taille des particules décroît car plus les particules sont petites, plus la surface totale des particules est grande. De l'étendue de cette surface totale dépend l'absorption de l'eau par le sédiment. Lorsque l'épaisseur du sédiment augmente, la pression due à l'accumulation comprime le sédiment, et l'eau est progressivement expulsée (d'après M.L. Florian in Pearson, C. 1987, p 9). A titre d'exemple la teneur en eau peut varier de 45 % vol. pour des particules de 250 à 500 μm (sables) à 85 % vol. pour des particules de 1 à 4 μm (argiles). La teneur en oxygène dissous variera en proportion de la quantité d'eau.

On peut conclure provisoirement qu'en l'absence d'une possibilité de corrosion-érosion, la présence d'éléments grossiers constitue un marqueur supérieur de la limite de la surface d'origine.

La précision de ce marqueur semble lié à la taille des particules non seulement en raison de leur répartition mais aussi en raison de l'influence que ces particules peuvent avoir sur le mécanisme de corrosion. La teneur en eau semblerait ici jouer également un rôle.

Produits de corrosion

La composition d'une strate CP est un caractère très important pour la définition de marqueurs.

La composition d'une strate CP concerne :

- la composition des éléments ou des composés (cristallins ou non) majeurs ;
- la composition des éléments ou des composés (cristallins ou non) mineurs ;
- la composition des éléments ou des composés (cristallins ou non) sous forme de traces.

Nous ne pouvons bien sûr développer l'ensemble des cas possibles dans le cadre de ce mémoire. Nous indiquerons quelques exemples d'applications de ce caractère à la définition de marqueurs.

Mais auparavant, il est important de rappeler que d'autres caractères ou propriétés des produits de corrosion de strates CP sont aussi susceptibles de constituer des marqueurs de la limite de la surface d'origine.

Nous avons vu dans l'étude du cas du rouleau de Qumrân que les propriétés photo-électrochimiques des produits de corrosion pourraient constituer des marqueurs, sous réserve d'études complémentaires.

Le type de conductivité des produits de corrosion a une influence sur la constitution des strates CP. Ce caractère pourrait même jouer un rôle sur le déplacement ou non de la limite de la surface d'origine. En effet, une diffusion des ions métalliques à travers les produits de corrosion pourrait faciliter la conservation de la surface d'origine à sa position d'origine, alors qu'une diffusion des anions pourrait

conduire à la formation de produits de corrosion sous la limite de la surface d'origine et conduire à son soulèvement. Ceci ne constitue aujourd'hui qu'une piste de recherche.

Argent peu allié : présence de chlorure d'argent AgCl

Ainsi que l'ont montré quelques études, la présence de chlorure d'argent ne peut constituer un marqueur car ce produit de corrosion peut se retrouver indifféremment dans des strates situées sous ou sur la limite de la surface d'origine (Organ, R.M. 1976, p 115).

Mais dans ce cas, la surface d'origine est remarquable sur une coupe stratigraphique, ceci renvoie au profil de l'interface entre les strates CP constituées de chlorure d'argent.

De plus, R.M.Organ indique que suite à la réduction électrochimique des couches de chlorure d'argent situées de part et d'autre de la surface d'origine, il est possible de les séparer par brossage indiquant ainsi l'existence d'une solution de continuité dans le chlorure d'argent au niveau de la limite de la surface d'origine.

Bronzes : présence d'étain

Nous avons vu dans l'exemple du rouleau de cuivre de Qumrân, une répartition inégale de l'étain au sein des strates CP, et nous avons considéré la présence d'étain comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine. Dans la littérature, l'étain a été très tôt reconnu comme un élément présent dans les couches de corrosion situées sous la limite de la surface d'origine.

Doit-on considérer la "présence d'étain" comme un marqueur inférieur ? Et dans quelles conditions ?

Premièrement, l'ensemble des études de cas de corrosion de bronzes rencontrées montrent une répartition inégale de l'étain : l'étain est présent dans les strates situées sous la limite de la surface d'origine que ce soit des strates internes ou des strates externes dans le cas d'une corrosion apparentée au type I de Robbiola. Nous avons également constaté cette répartition sur une statue d'Artémis en bronze provenant de Petra (Jordanie) (Bertholon, R. et Beal, C. 1999).

L'étain présente l'intérêt d'être à la fois l'un des principaux éléments d'alliages du bronze et d'être également très rare dans le sol : abondance moyenne dans la croûte terrestre 35 ppm (pour 100 ppm pour le cuivre et 4,7 % pour le fer, soit 47 000 ppm !) (Lescuyer, C. 1992, p 26, 29 et 50). Aussi sa présence dans les strates CP peut être considérée comme provenant de l'alliage et non du sol.

Un grand nombre de constatations constitue un premier élément important dans la définition d'un marqueur. Deux points doivent toutefois être vérifiés dans les cas examinés :

- Les conditions de détermination de la présence et de l'absence d'étain dans les strates (moyens d'analyse employés) ;
- Les conditions de localisation de la limite de la surface d'origine qui s'effectue alors à l'aide d'autres marqueurs.

Cette dernière constatation soulève le problème du raisonnement circulaire, problème déjà connu en archéologie à propos de la datation (Moberg, C.A. 1976, p 140) : le marqueur A est défini grâce à une localisation établie par le marqueur B. Or ce marqueur B a été lui-même défini par l'étude de cas de corrosion où la localisation de la limite de la surface d'origine reposait sur le marqueur C. Un problème de raisonnement circulaire survient lorsque l'on s'aperçoit que le marqueur C provient de cas où la limite de la surface d'origine était déterminée par le marqueur A.

Un problème de raisonnement circulaire est parfois difficile à détecter lorsque certains caractères sont liés. La rugosité et la brillance sont des caractères qui ne sont pas indépendants. Si nous replaçons dans notre exemple la première mention du marqueur A par la rugosité et la dernière mention par la brillance, nous obtenons un raisonnement circulaire sans en avoir immédiatement conscience.

Dans le cas de la présence d'étain dans les strates CP, nous disposons d'une explication de sa présence grâce aux études sur les mécanismes de corrosion des bronzes (Robbiola, L. et al. 1998). Ceci constitue un élément supplémentaire permettant de proposer ce caractère comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine.

Toutefois, il serait nécessaire de définir les conditions d'application de ce marqueur. De nombreux exemples montrent a priori sa validité dans les types connus de corrosion des bronzes, les types I et II de Robbiola. Toutefois, l'exemple de la pustule type Togati, présenté par D.A.Scott (cf. chapitre 3) réclame à notre avis, des études complémentaires pour décider de la validité de ce marqueur dans ce cas. Il est d'ailleurs difficile de rattacher le type de corrosion localisée "pustule Togati" de l'un ou l'autre des types proposés par L.Robbiola.

Fer forgé et acier doux : présence de magnétite Fe_3O_4

La présence d'une strate CP de couleur noire a depuis longtemps été remarquée sur les objets en fer ou en acier doux provenant de milieu terrestre aéré. Dans de nombreux cas, l'interface supérieure de cette strate est considérée comme correspondant à la limite de la surface d'origine.

L'apparition de cette strate noire est souvent associée à de nombreux autres caractères comme dans le cas d'un fragment d'étrier en fer déjà présenté au chapitre 6. Lors d'une abrasion progressive des strates, on observe ainsi de manière concomitante la disparition de strates comportant des éléments grossiers (ici des grains de sable de tailles variées) et l'apparition d'une strate noire dont l'interface présente un profil sub-rectiligne remarquable (Figure 8.13).

Dans le cas d'un fourreau celtique en fer, l'interface entre une strate CP de couleur brune et une strate CP de couleur brun foncé présente un profil remarquable interprété comme résultant d'un décor gravé (Figure 8.14 a., en cours de nettoyage).

Dans le cas d'un fer de lance, l'interface entre une strate CP de couleur brun clair, poreuse et comportant des grains de sable, et une strate CP de couleur noire, compacte, ne contenant pas d'éléments grossiers, présente un profil sub-rectiligne remarquable (Figure 8.14 b.).

Dans tous ces cas, l'interface supérieure de la strate CP de couleur noire a été considérée comme la limite de la surface d'origine.

Les analyses effectuées sur ce type de strate révèlent généralement la présence de plusieurs oxydes et hydroxydes de fer comme la magnétite qui semble le composant majoritaire, la goethite et parfois l'hématite (cf. Annexe D).

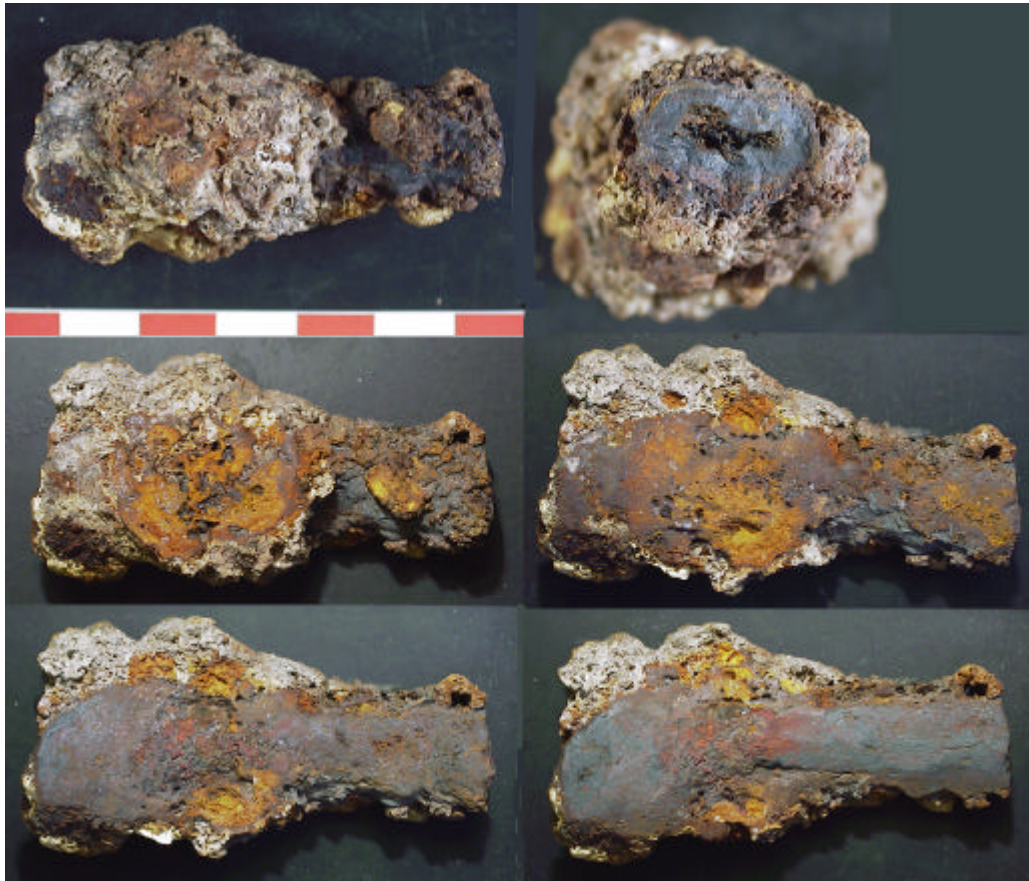


Figure 8.13 Etrier en fer d'époque médiévale du site de Freteval (France) (fragment d'environ 6 cm). En haut à gauche, état de découverte ; à droite, vue de la cassure située à droite du fragment. Au centre et en bas, de gauche à droite, différentes étapes du nettoyage mécanique réalisé par meulage à l'aide de meulettes diamantées.

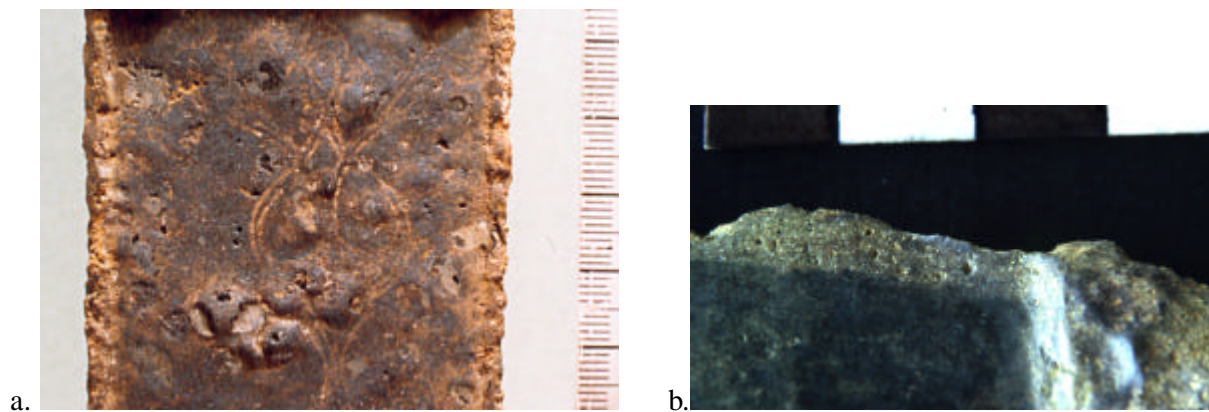


Figure 8.14 a. Fourreau en fer d'époque celtique du site de Gournay-sur-Aronde (France). b. Fer de lance d'époque mérovingienne du site de Clermont-Viscourt (Belgique).

Dans ces cas, d'autres marqueurs permettent de localiser la limite de la surface d'origine. Mais en l'absence de ces autres marqueurs (présence d'éléments grossiers dans la strate supérieure, porosité, profil remarquable), serait-il possible de considérer la présence de magnétite comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine ?

Les connaissances actuelles sur le mécanisme de corrosion du fer permettent de répondre à cette question. Non, la présence de magnétite ne constitue pas un marqueur.

Nous savons en effet que la magnétite peut se transformer en goethite dans des conditions oxydantes et qu'inversement la goethite peut se transformer en magnétite dans des conditions réductrices. Dans l'Annexe D figure une présentation résumée des connaissances actuelles sur la corrosion du fer en milieu terrestre aéré.

Nous avons également constaté la présence de strates noires comportant des éléments grossiers. La situation de ces strates correspond généralement à des zones de pénétration plus importante de la corrosion.

S'il n'est pas possible de considérer la présence de magnétite comme un marqueur, il n'en reste pas moins que la situation d'une telle strate présente très probablement un intérêt dans la localisation de la limite de la surface d'origine.

Il serait intéressant d'examiner ce caractère en liaison avec d'autres caractères afin de rechercher une définition d'un marqueur complexe (associant plusieurs caractères) et de préciser les conditions de son emploi.

Fonte de fer en milieu marin : composition élémentaire des strates

L'étude des couches de corrosion et des concrétions de la fonte en milieu marin par N.A.North et I.D.MacLeod, montre des différences de composition (Tableau 8.2). Est-il possible de déterminer des marqueurs liés à la présence d'un élément ?

Element	Métal résiduel (M) <i>Residual metal</i>	Zone graphitisée (CM) <i>Graphitized zone</i>	Couche interne de concrétion (CP1i) <i>Inner concretion</i>	Couche externe de concrétion (De) <i>Outer concretion</i>	Matière des récifs <i>Normal reef material</i>
Fe%	~94	~55	49.8	1.2	<0.03
C% *	4.6	5.3	2.6	11.1	10.9
P%	0.22	0.18	0.39	ND	ND
S%	0.55	<0.01	2.5	0.03	ND
Si%	0.71	1.6	0.25	0.19	0.23
Ca	115ppm	20 ppm	0.08%	34.6%	32.9%
Na	120 ppm	75 ppm	0.16%	0.74%	0.56%
Co ppm	150	144	ND	ND	ND
Mn ppm	455	650	ND	ND	ND
Ni ppm	45	40	ND	ND	ND
K ppm	60	5	ND	ND	ND
Density(g/cm ³)	~7.2	~2.7	~2.0	~1.8	~1.8

*carbone présent dans le graphite, la cémentite, les carbonates et les composés organiques, ND : non déterminé.

Tableau 8.2 Composition élémentaire des couches d'une fonte corrodée. D'après des concrétions de boulets de canons trouvés proche de l'épave du Batavia (Australie) (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 78).

Le Tableau 8.2 montre que la répartition des éléments analysés ne permet pas de déterminer de tels marqueurs :

- Silicium : ne peut constituer un marqueur en raison de sa présence possible à la fois dans la fonte (qui peut en contenir jusque vers 10 %) et les concrétions ;

- Phosphore : présent dans la fonte, il est transporté de la strate interne CM dans les concrétions CP1i lors de la diffusion des ions ferreux. Il se retrouve donc à la fois dans les deux strates. Sa concentration est plus faible dans la couche graphitisée CM ;
- Fer : présent dans toutes les strates ;
- Carbone : le carbone se retrouve dans toutes les strates. Sa présence comme élément ne peut constituer un marqueur. En revanche, la structure métallurgique du graphite est conservée dans la strate CM comme microstructure.

La composition élémentaire ne permet donc pas de déterminer des marqueurs mais la présence de sulfures pourrait être étudiée de ce point de vue d'après le mécanisme de la corrosion de la fonte en milieu marin dont nous présentons un résumé en Annexe C.

8.2.e Marqueurs liés à la texture

Les caractères de texture sont : porosité, dureté, cohésion, faciès de clivage ou cassure, fissuration.

La porosité des produits de corrosion peut être très variable selon la pénétration de la corrosion. Dans certains cas d'une pénétration limitée ou moyenne de la corrosion, les strates externes peuvent être poreuses. Dans d'autres cas de pénétration moyenne, importante ou totale de la corrosion, les produits de corrosion peuvent être plus compacts dans les strates externes que dans les strates internes.

Il n'est pas certain que les caractères liés à la texture puissent être considérés comme des marqueurs simples mais il est probable qu'ils pourraient être associés à d'autres caractères dans un marqueur complexe.

8.2.f Marqueurs liés aux caractères des surfaces ou des interfaces

Adhérence

R.M.Organ parle d'une très fine "couche de clivage" (*cleavage layer*) au sein des produits de corrosion (Organ, R.M. 1963). Plutôt que de parler de couche de clivage qui peut entraîner une confusion avec le clivage des cristaux des produits de corrosion, on peut parler d'une interface à faible cohésion. Dans l'étude des mécanismes de propagation des fissures, le terme d'interface à faible cohésion est employé pour décrire des hétérogénéités dans le matériau (des interfaces) qui arrêtent la propagation d'une fissure lorsque celle-ci est perpendiculaire à l'interface (Dorlot, J.-M. et al. 1986, p 104). Dans le cas des couches de corrosion, la contrainte perpendiculaire à la surface introduite lors d'une pression mécanique (avec un scalpel par exemple) conduit les produits de corrosion à se fissurer. Cette fissuration perpendiculaire peut être interrompue sur une interface à faible cohésion puis éventuellement dévier tangentiellement à la surface en suivant cette interface à faible cohésion.

Comme cela est mentionné dans la littérature, nous avons souvent remarqué une interface à faible cohésion au sein de strates CP constituées majoritairement de cuprite sur des objets en bronze. R.M.Organ suppose que ce phénomène est dû à l'absence d'épitaxie entre les couches de corrosion.

Mais nous avons également observé une interface à faible cohésion entre la couche graphitisée et les concrétions sur l'un des canons de l'épave du Patriote (Alexandrie, Egypte). Suite à un choc, une partie de la concrétion s'était brisée et détachée révélant la limite de la surface d'origine du canon, identifiée grâce à son profil sub-rectiligne. Les mesures de conductivité électrique ont permis de vérifier qu'il s'agissait de l'interface supérieure de la strate CM graphitisée (conductivité assurée par le graphite de cette couche corrodée).

L'étude de R.Ouahman sur l'application de la microéchographie acoustique basse fréquence à la caractérisation des strates CP d'une ancre de marine en fer forgé nous semble très prometteuse. L'échographie permet de chiffrer des propriétés mécaniques de strates. Elle permet donc de traduire visuellement les variations de propriétés mécaniques, et entre autres de révéler différents matériaux (Ouahman, R. et al. 1997, p 53).

R.Ouahman cherche ensuite à établir des correspondances entre ces propriétés mécaniques et la composition des produits de corrosion analysés par diffraction X, ce qui lui permet de proposer une cartographie de répartition des composés identifiés : goethite, akaganéite, magnétite et fer.

Il serait aussi intéressant de rechercher grâce à cette technique des variations brutales des propriétés mécaniques afin de déterminer d'éventuelles interfaces entre des zones de même composition chimique.

Profil des surfaces et interfaces et rugosité

La présence d'un profil remarquable d'une surface ou d'une interface est souvent mentionnée dans la littérature comme indiquant la localisation de la surface d'origine (cf. chapitre 4). Nous avons également vu au chapitre 4 que les décors et traces de fabrication et d'utilisation sont mentionnés comme des indices de localisation de la surface d'origine.

Nous rappelions qu'il n'était jamais précisé que la présence d'un décor gravé ou d'une trace de fabrication ou d'utilisation dépend d'une étape intermédiaire d'interprétation. Cette étape, souvent immédiate, est la reconnaissance d'une forme particulière et son identification comme résultant d'un décor ou d'une trace de fabrication.

Cette étape d'interprétation ramène donc la présence d'un décor en relief (gravé, ciselé, etc.) ou d'une trace de fabrication ou d'utilisation au cas général d'un profil remarquable.

Le profil d'une surface ou d'une interface peut-il être considéré comme un marqueur correspondant de la limite de la surface d'origine ?

La validité de ce marqueur repose sur l'attribution non équivoque d'un profil donné à une conservation du profil de la surface d'origine.

Comme le soulignait H.Jedrzejewska, la corrosion doit se produire à travers la surface d'origine sans la détruire, ce qui signifiait sans modifier le profil particulier de la surface d'origine (Jedrzejewska, H. 1964).

Reconnaître un tel profil exige donc une connaissance approfondie et documentée des profils des traces de fabrication ou d'utilisation. L'étude des traces (et microtraces) de fabrication et d'utilisation apporte des éléments de comparaison qui autorise l'interprétation d'un profil particulier.

Suivant leur origine, les traces de fabrication et d'utilisation présentent des caractères spécifiques : dimensions (largeur, longueur et profondeur), direction (notamment par rapport à l'objet), organisation (parallélisme), etc.

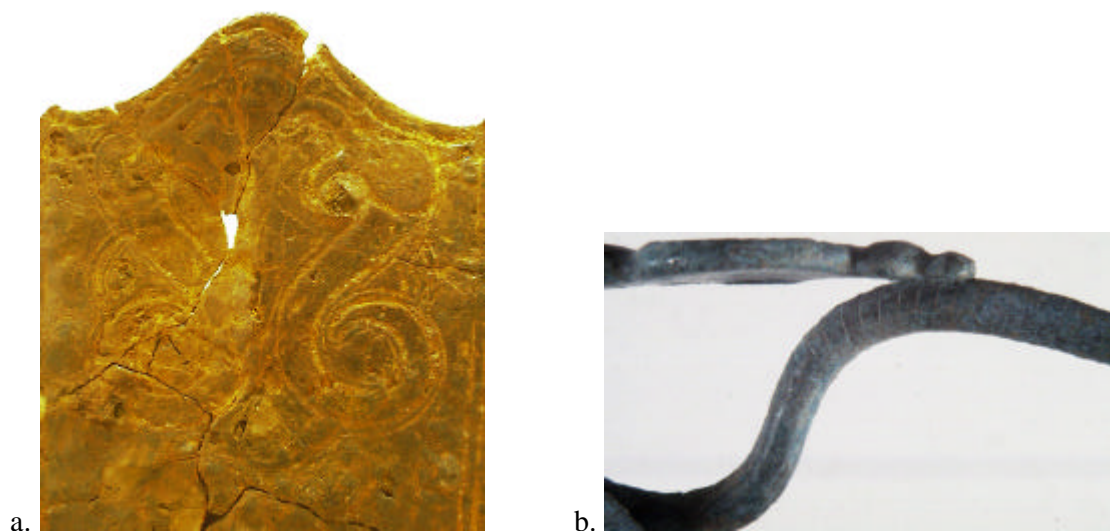


Figure 8.15 Profils remarquables. a. Profils remarquables des strates CP sur une entrée de fourreau en fer celtique interprétés comme un décor du type "lyre zoomorphe". Dans ce cas d'autres marqueurs peuvent être identifiés : porosité faible de la strate externe, présence de magnétite (largeur de l'image 4,5 cm, fourreau du site de Bucy-le-Long (France) en cours de nettoyage mécanique). b. rayures parallèles sous le pied d'une fibule en bronze interprétées comme des traces de fabrication (largeur de l'image 2 cm).

Mais pour qu'un profil donné puisse être considéré comme un marqueur, il ne faut pas qu'un mécanisme de corrosion puisse conduire à la présence d'un profil similaire.

La validité de ce marqueur est donc liée d'une part à la caractérisation précise des profils résultant de décors, de traces de fabrication ou d'utilisation, etc., à l'hypothèse qu'un tel profil d'interface ne puisse être le résultat d'un mécanisme de corrosion.

Lorsque le profil présente une forme géométrique ou des caractères de symétrie, l'interprétation est peu sujette à l'erreur (Figure 8.15).

Le profil remarquable trouve ses limites lorsque le profil de la surface d'origine était lui-même très irrégulier, comme cela peut être le cas de déchets métalliques de coulée qui sont retrouvés sur les sites de production métallurgique.

Dans ce cas, le profil de la surface d'origine résulte des conditions de coulée et de refroidissement donc il peut être très variable. De plus en cas de chute sur le sol, des éléments grossiers peuvent être inclus dans la surface, de même que des scories ou du charbon de bois qui surnagent à la surface du métal liquide.

8. 3 Détermination et évaluation des marqueurs

La localisation de la limite de la surface d'origine repose sur l'existence de ces marqueurs. Il est donc indispensable d'étudier les caractères des strates du point de vue de leur rôle possible de marqueur.

Nous avons vu que l'emploi d'un marqueur soulève plusieurs questions auxquelles il est nécessaire de répondre concernant :

- la définition précise du marqueur, c'est-à-dire la qualification ou la quantification du caractère de la strate, de la surface ou de l'interface ;
- la validité du marqueur, c'est-à-dire d'une part sur quels fondements peut-on déterminer qu'un caractère donné permet de localiser la limite de la surface d'origine, et d'autre part dans quelles limites ce caractère peut-il être employé comme marqueur ;
- la fiabilité du marqueur, c'est-à-dire la probabilité de validité du marqueur dans les conditions d'emploi déterminées ;

- la méthode de reconnaissance ou d'estimation du marqueur, c'est-à-dire les conditions précises d'observation (procédures standards d'observation, *standard operating procedures SOP*) .

Les fondements sur lesquels repose la validité d'un marqueur peuvent être empiriques ou rationnels.

Dans le premier cas, la qualification de marqueur d'un caractère donné repose sur l'observation de nombreux cas d'objets corrodés. Dans ces cas, la limite de la surface d'origine doit être localisée à partir de marqueurs déjà reconnus ; un caractère peut alors apparaître lié à la localisation de la limite de la surface d'origine. Cette relation n'est pas expliquée mais seulement constatée ; ce peut être actuellement le cas de la présence de magnétite dans les strates CP de certains objets archéologiques en fer forgé.

Dans le second cas, la qualification de marqueur d'un caractère est accompagnée d'une explication sur sa validité. C'est le cas de la présence d'étain dans les strates CP d'objets archéologiques en bronze ; la présence d'étain uniquement dans les strates situées sous la limite de la surface d'origine est non seulement un fait observé mais également une conséquence du mécanisme proposé de la corrosion des bronzes (Robbiola, L. et al. 1998).

La connaissance des mécanismes de corrosion des métaux anciens est donc fondamentale pour l'étude de la validité des marqueurs.

Mais il ne faut pas négliger l'approche empirique. La recherche effectuée à partir des observations est tout aussi importante. Rappelons que la présence d'étain était déjà reconnue comme un marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine (même si ce terme n'était pas employé) dès les travaux de G.A.Rosenberg, puis reprise notamment par R.J.Gettens bien avant qu'un mécanisme ne soit proposé (cf. chapitre 1).

D'autre part la connaissance des mécanismes de corrosion des métaux anciens n'en est encore actuellement qu'à ses débuts et si l'on a déjà quelques idées sur ceux des métaux cuivreux et de la fonte de fer en milieu marin, beaucoup reste à découvrir dans le cas des métaux ferreux, des alliages à base de plomb et d'étain, ou même de certains types de corrosion de l'argent.

Conclusion de la seconde partie

Dans le dernier chapitre de cette seconde partie, nous avons dressé un premier panorama de l'usage des marqueurs. Ce panorama n'est bien sûr pas exhaustif. Les points abordés à propos de quelques marqueurs constituent une première approche. Car il apparaît que l'étude approfondie d'un marqueur justifie à elle seule un important travail de recherche qui dépasse le cadre de ce mémoire.

La poursuite de la recherche sur ces marqueurs est essentielle pour une application de la méthode de localisation proposée ici. Nous reviendrons sur ce point dans la conclusion générale de ce mémoire.

D'autres aspects nécessitent également un développement. Au chapitre 5, nous avons montré que si la limite de la surface d'origine est soulevée, elle ne définit plus la forme d'origine car elle n'est plus à sa position d'origine. La limite de la surface d'origine, conservée comme une interface entre deux strates, peut être soulevée par la croissance d'une strate située au-dessous.

Ce phénomène déjà connu pose un problème qui n'a pas été abordé lors de ce travail : il s'agit de la détermination de la position d'origine de la limite de la surface d'origine. Une méthode autorisant cette détermination reste à développer.

Quant à la méthode descriptive, son application n'est pas limitée au problème de la localisation de la surface d'origine mais elle peut être employée à la description de cas de corrosion active par exemple.

La description de la corrosion peut aussi apporter des informations sur le contexte archéologique de l'objet, par exemple sur sa position durant l'enfouissement.

Si la détermination du milieu d'enfouissement par la présence de produits de corrosion semblait incertaine pour R.M.Organ (Organ, R.M. 1988), l'étude de F.Schweizer sur les objets du lac de Neuchâtel a mis en évidence des modifications du milieu durant l'enfouissement (Schweizer, F. 1991).

Mais les caractéristiques physiques des couches sont aussi riches en informations. La présence d'une structure de corrosion filiforme indique une corrosion dans l'air ou dans l'eau (Organ, R.M. 1988).

De même, la présence de traces de gouttelettes de rouille dans les produits de corrosion montre que l'objet n'a pas été en contact direct avec le sédiment à cet endroit avant que la corrosion se soit produite. Cette caractéristique nous informe sur la nature du milieu lors de l'enfouissement de l'objet. Dans le cas d'un objet trouvé dans une tombe par exemple, ceci permet de supposer ou de confirmer la présence d'une inhumation en cercueil fait d'une matière périssable comme le bois.

On peut même préciser la position de l'objet lorsque les traces de gouttelettes attestent d'un ruissellement de l'eau sur un côté. Dans le cas de l'umbo d'une sépulture du Second Âge du Fer du site de Marolles, les traces de gouttelettes étaient présentes sur les bords de l'umbo montrant que le bouclier avait été posé à plat dans la tombe (travaux de conservation-restauration non publiés).

La connaissance du contexte archéologique à travers les produits de corrosion, les sédiments et les dépôts, a modifié l'attitude générale vis-à-vis du nettoyage.

Conclusion

Une évolution lente du concept de surface d'origine

Nous indiquions au début de ce travail la grande importance de la notion de surface d'origine dans l'étude et la conservation des objets métalliques archéologiques.

L'étude de la littérature spécialisée en conservation-restauration montre pourtant un développement lent de la notion de surface d'origine depuis son apparition au début du XXe siècle. Sa conceptualisation et sa prise en compte dans les traitements de conservation ne se produisirent véritablement qu'après les années 1950. Soit près d'un demi-siècle durant lequel la recherche d'un aspect métallique conduisait à l'élimination fréquente des couches de corrosion.

La prise de conscience de la présence d'informations au sein des produits de corrosion sera une étape fondamentale qui modifiera le regard porté aux objets métalliques archéologiques.

Mais l'évolution ultérieure du concept de surface d'origine restera chaotique, marquée par quelques réelles avancées, notamment sur les objets en bronze, mais aussi par des doutes ou des réticences sur la réalité de cette notion, tout particulièrement dans le cas des objets en fer.

Pendant longtemps, les recherches sur la corrosion des métaux anciens n'accorderont que peu d'attention à cette notion. Associé à d'autres notions complexes et discutées comme la patine ou considéré comme résultant du choix subjectif du nettoyage, le concept de surface d'origine apparaissait suspect et comme entaché de non-scientificité.

Ce n'est qu'à partir du milieu des années 1980 que la prise en compte du concept de surface d'origine se généralise dans les traitements de conservation-restauration et s'immisce dans les études de corrosion.

Cette recherche bibliographique a fourni un inventaire des indices proposés pour la localisation de la surface d'origine. Mais la première partie de ce travail nous a apporté davantage qu'une somme d'indications ; elle nous a permis de comprendre les raisons du désintérêt et de la méfiance qui ont entouré l'évolution du concept de surface d'origine.

Cette situation est due à trois problèmes principaux :

- une imprécision dans la définition du concept de surface d'origine ;
- une imprécision des indices de localisation de la surface d'origine due à l'absence de méthode de description de la corrosion ;
- une confusion entre les problèmes de localisation de la surface d'origine et de choix de nettoyage.

Localisation de la limite de la surface d'origine

Méthode de localisation de la limite de la surface d'origine

Ce constat a orienté la seconde partie de notre travail. Nous avons cherché à définir le concept de surface d'origine en le replaçant dans la perspective archéologique de l'étude de l'objet.

Cette démarche s'est effectuée en quatre étapes :

- la définition des états successifs d'un objet en relation avec son histoire et sa signification archéologique ;
- la définition du concept de limite de la surface d'origine ;
- la définition du concept de marqueur de la limite de la surface d'origine ;
- le problème du soulèvement de la limite de la surface d'origine.

La méthode de localisation repose sur la recherche de marqueurs. Un marqueur est un caractère (une propriété) d'une strate de corrosion indiquant où se situe la limite de la surface d'origine par rapport à cette strate. On définit ainsi trois types de marqueurs de la limite de la surface d'origine :

- le marqueur supérieur (MSL) qui indique que la limite de la surface d'origine est au-dessous de la strate considérée ;
- le marqueur correspondant (MCL) qui indique que la limite de la surface d'origine correspond à la surface de la strate où à l'interface entre les strates considérées ;
- le marqueur inférieur (MIL) qui indique que la limite de la surface d'origine est au-dessus de la strate considérée.

Mais la définition d'outils conceptuels est vaine si l'on ne dispose pas d'une méthode permettant de décrire la matière corrodée.

Méthode descriptive de la corrosion

Constatant l'inadaptation des méthodes de description de la corrosion employée dans l'étude des métaux modernes dont les métaux industriels, nous avons été conduit à proposer une nouvelle méthode descriptive adaptée à la complexité de la corrosion des objets métalliques archéologiques. Cette nécessité explique la part importante prise dans ce travail à l'élaboration de cette méthode.

Inspirée des techniques de description employées dans l'étude des sols, cette nouvelle approche de la matière corrodée est basée sur la notion de strate. L'objet archéologique est décomposé en strates de différentes natures : produits de corrosion, métal, matériaux non métalliques, dépôts, etc. Chaque strate est ensuite décrite selon un ensemble de caractères. Les surfaces et les interfaces des strates sont également décrites selon leurs propres caractères.

On intègre alors la notion de structure de la corrosion qui représente l'organisation des strates. La connaissance de la nature des strates et de leur structure conduit à la définition d'un type de corrosion.

Cette méthode a aussi été élaborée pour permettre une liaison entre une observation relativement rapide de la matière corrodée telle qu'elle peut être faite dans le cadre de certains traitements de conservation-restauration et une observation approfondie assortie d'examen complémentaires ou d'analyses dans le cadre d'une étude de la corrosion ou d'un cas complexe de conservation-restauration. Enfin nous avons conçu cette méthode comme une ossature sur laquelle il est possible de greffer de nouveaux caractères, de modifier les descripteurs des caractères proposés, de décrire de nouvelles structures et surtout de nouveaux types de corrosion. Des lacunes apparaîtront peut-être dans les choix proposés ; elles pourront ainsi être comblées.

Nous avons appliqué ces différentes méthodes à la recherche de la limite de la surface d'origine du Rouleau de cuivre de Qumrân. Nous avons choisi un objet en alliage cuivreux car nous disposions d'une étude de cas bien documentée que nous pouvions confronter à un modèle théorique de mécanisme de corrosion. Il nous a semblé plus judicieux d'appliquer les méthodes proposées à un cas bien connu afin d'en tester le fonctionnement.

Pour cette raison, nous avons peu développé le cas des objets en alliages ferreux et des autres métaux. Cet aspect devra être approfondi car les objets en fer présentent une grande importance tant du point de vue du nombre d'objets découverts que de la difficulté de la localisation de la limite de la surface d'origine.

Évaluation des marqueurs de la limite de la surface d'origine

Parmi les caractères des strates constituant l'objet métallique archéologique, certains peuvent être considérés comme des marqueurs supérieurs, correspondants ou inférieurs. Leur comparaison permet de localiser plus ou moins précisément la limite de la surface d'origine.

La fiabilité de la localisation de la limite de la surface d'origine repose sur le fait de considérer certains caractères comme marqueurs. L'évaluation de la validité des marqueurs est donc un point crucial de la méthode dont nous avons présenté quelques aspects. Mais l'évaluation des marqueurs n'a pu être menée aussi loin que nous l'envisagions en commençant ce travail en raison de l'ampleur de ce nouveau champ de recherche.

Nous avons fourni quelques éléments de réflexion et espérons avoir montré tout l'intérêt de ce type d'approche malgré le fait qu'il reste un grand nombre de points à approfondir.

Recherches sur la localisation de la limite de la surface d'origine

Définition et validité des marqueurs

Le problème de l'évaluation d'un marqueur constitue un sujet de recherche en lui-même. Appuyée sur des études de cas, une telle recherche pourrait avoir comme objectifs :

- la définition précise du marqueur, c'est-à-dire la qualification ou la quantification du caractère de la strate, de la surface ou de l'interface ;
- la validité du marqueur, c'est-à-dire d'une part sur quels fondements peut-on déterminer que ce caractère permet de localiser la limite de la surface d'origine, et d'autre part dans quelles limites ce caractère peut-il être employé comme marqueur ;
- la fiabilité du marqueur, c'est-à-dire la probabilité de validité du marqueur dans les conditions d'emploi déterminées ;
- la méthode de reconnaissance ou d'estimation du marqueur, c'est-à-dire les conditions précises d'observation (procédures standards d'observation, *standard operating procedures SOP*).

Un autre aspect apparu lors de notre étude concerne la nécessité de définir des marqueurs complexes, c'est-à-dire associant plusieurs caractères. Même si nous n'avons pu pousser très loin notre analyse, il nous semble que le marqueur défini par la "présence d'une strate noire de magnétite" et employé couramment comme marqueur inférieur de la limite de la surface d'origine d'objets en fer provenant de milieux terrestres, devrait être réexaminé en liaison avec d'autres caractères des strates retrouvées sur ces objets.

L'application des marqueurs à la localisation de la limite de la surface d'origine dans le cadre quotidien d'une activité de conservation-restauration nécessite aussi l'établissement de procédures d'observation. Ces procédures définiraient les conditions d'emploi d'un marqueur afin d'une part d'en préserver la validité, mais aussi d'en faciliter l'application.

De telles procédures pourraient comprendre des critères de discrimination entre un élément grossier issu du sédiment et un dépôt formé par précipitation pour un marqueur défini par la présence d'éléments grossiers, ou des tests micro chimiques sur la présence d'étain dans une strate de produits de corrosion pour un marqueur défini par la présence d'étain.

Importance des mécanismes de corrosion

Plusieurs études antérieures suggèrent que des expériences de corrosion artificielle de métaux modernes pourraient permettre de fournir des éprouvettes pour la recherche sur la localisation de la limite de la surface d'origine d'objets métalliques fortement corrodés.

Les expériences de D.Charalambous et W.A.Oddy montrèrent que l'oxydation totale de fils d'argent était possible dans des délais raisonnables (une semaine) et les observations effectuées présentaient des similitudes avec celles réalisées sur des objets archéologiques.

De même, les expériences de L.Robbiola sur les éprouvettes en bronze coulé mettent en évidence la dissolution rapide du cuivre de la phase alpha des dendrites, caractéristique que l'on retrouve dans la microstructure dendritique pseudomorphe de strates d'objets archéologiques. Des expériences réalisées par C.Degrigny sur des éprouvettes en fer montrent qu'il serait possible d'obtenir la formation de produits de corrosion comparables à ceux rencontrés sur les objets archéologiques.

Cette approche semble d'autant plus prometteuse que certaines caractéristiques de la limite de la surface d'origine pourraient provenir de phénomènes survenant au début de la corrosion (dissolution sélective des dendrites, double couche de cuprite, etc.).

L'approche théorique des mécanismes de corrosion est ici nécessaire car complémentaire de l'approche phénoménologique développée dans ce travail.

La localisation de la limite de la surface d'origine constitue un immense champ de recherche encore en friche. Nous espérons avoir ménagé quelques trouées dans les buissons touffus qui en empêchaient l'accès.

Références bibliographiques

Nombre de références bibliographiques : 369

- AFNOR 1972: AFNOR. - Etat de surface des produits Prescriptions. Association Française de Normalisation, Norme: NF E 05-015,
- Allegro, J.M. 1959: Allegro, J.M. - The people of the Dead Sea Scrolls. *In: Allegro, J.M. dir. - Text and pictures*. London, Routledge and Kegan Paul Ltd, 1959, pp. 107-113.
- Ammeloot, F., Millet, B., Fiaud, C., et al. 1995: Ammeloot, F., Millet, B., Fiaud, C., et al. - Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without benzotriazole by electrochemical and photoelectrochemical measurements. *In: Metal 95 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 25-28 sept.1995*, Semur-en-Auxois,1997. James and James, pp. 95-98.
- Aoki, S. 1987: Aoki, S. - Conservation of excavated iron object in Japan. *In: Recent advances in the conservation and analysis of artifacts Jubilee conservation conference papers*, London. Summer School Press, pp. 93-96.
- Argyropoulos, V., Rameau, J.J., Dalard, F., et al. 1999: Argyropoulos, V., Rameau, J.J., Dalard, F., et al. - Testing Hostacor IT as a corrosion inhibitor for iron in polyethylene glycol solutions. *Studies in Conservation*, 44, (1), 1999, pp. 49-57.
- ASTM 1985: ASTM. - Standard test methods for field measurement of surface profile of blasted steel. ASTM, ASTM D 4417-84,
- Baillet, M., Milik, J.T., de Vaux, R. 1962: Baillet, M., Milik, J.T., de Vaux, R. - *Les "Petites Grottes" de Qumrân*. Oxford, Clarendon Press, 1962,219 p.,Discoveries in the Judaeen Desert of Jordan, III.
- Baize, D., Jabiol, B. 1995: Baize, D., Jabiol, B. - *Guide pour la description des sols*. Paris, Institut National de la Recherche Agronomique, 1995,375 p.,Techniques et pratiques, 1.
- Baker, H.W. 1956: Baker, H.W. - Notes on the opening of the "Bronze" Scrolls from Qumran. *Bulletin of the John Rylands Library*, 39, (1), 1956, pp. 45-56.
- Bassett, J., Chase, W.T. 1991: Bassett, J., Chase, W.T. - Considerations in the cleaning of ancient chines bronze vessels. *In: Ancient and historic metals. Conservation and scientific research*, Getty Conservation Institute,1994. The J. Paul Getty Trust, pp. 63-74.
- Baudry, M.-T. 1984: Baudry, M.-T. dir. - *La sculpture, méthode et vocabulaire*. Paris, Imprimerie Nationale, 1984, 765 p.,Principes d'analyse scientifique, 1.
- Bauer, W.P. 1994: Bauer, W.P. - Grunzüge der Metallkorrosion. *In: Heinrich, P. dir. - Metall-Restaurierung (Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie)*. München, Callwey, 1994, pp. 40-69.
- Bearzi, B. 1950: Bearzi, B. - Considerazioni sulla formazione delle patine e delle corrosioni : sui bronzi antichi. *Studi Etruschi*, 11, (21), 1950, pp. 262-266.
- Beaudoin, A., Clerice, M.C., Françoise, J., et al. 1997: Beaudoin, A., Clerice, M.C., Françoise, J., et al. - Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloration par la méthode au sulfite alcalin. Caractérisation physico-chimique et retraitement électrochimique. *In: Metal 95 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 25-28 sept.1995*, Semur-en-Auxois,25-28 spt 1995. James and James, pp. 170-177.
- Beranger, G., Charbonnier, J.C. 1988: Beranger, G., Charbonnier, J.C. - La notion de surface. *In: David, D., Caplain, R. dir. - Methodes usuelles de caractérisation des surfaces*. Paris, Eyrolles, 1988, pp. 1-11.

- Berducou, M.C. 1990: Berducou, M.C. dir. - *La conservation en archéologie, méthodes et pratiques de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Paris, Masson, 1990, 469 p.
- Bergeron, A., Rémillard, F. 1991: Bergeron, A., Rémillard, F. - *L'archéologue et la conservation, vade mecum québécois*. Québec, Publications du Québec, 1991, 183 p.
- Berthelot, M. 1895: Berthelot, M. - Etude sur les métaux qui composent les objets de cuivre, d'étain, d'or et d'argent découverts dans les fouilles de Dahchour ou provenant du musée de Giséh. In: Morgan, J.d. dir. - *Fouilles à Dahchour, mars-juin 1894*. Vienne, 1895, pp. 131.
- Bertholon, R. 1989: Bertholon, R. - Comment étudier le mobilier métallique. In: Magnan, D. dir. - *Meaux Gallo-romain et La Bauve*. Meaux, Association meldoise d'archéologie, 1989, pp. 97-99.
- Bertholon, R. 1995a: Bertholon, R. - Le devenir de l'objet archéologique en fer Introduction à la corrosion et à la conservation. In: *Objets en fer et savoir faire*, Musée Archéologique Départemental du Val d'Oise, Guiry-en-Vexin, 9-11 avril 1992. Musée Archéologique Départemental du Val d'Oise, 1, pp. 53-70.
- Bertholon, R. 1995b: Bertholon, R. - Rouleau de cuivre 3Q15 de Qumrân, Rapport d'expertise technique et projet de conservation-restauration. EDF-GDL, EDF DEPT D.5711/RB942003/BTO,
- Bertholon, R. 2000: Bertholon, R. - La notion d'épiderme et le nettoyage des métaux archéologiques chez Albert France-Lanord.
- Bertholon, R. à paraître-a: Bertholon, R. - Le nettoyage et la consolidation des armes en fer du sanctuaire celtique de Gournay sur Aronde. In: Volfovsky, C. dir. - *La Conservation des Métaux*. Paris, CNRS Editions- Ministère de la Culture, à paraître-a.
- Bertholon, R. à paraître-b: Bertholon, R. - Le nettoyage et la stabilisation de la corrosion d'objets de fouille sous-marines par électrolyse : application à des canons en fer forgé, en fonte ou en bronze. In: Volfovsky, C. dir. - *La Conservation des Métaux*. Paris, CNRS Editions- Ministère de la Culture, à paraître-b.
- Bertholon, R., Beal, C. 1999: Bertholon, R., Beal, C. - Constat d'état, diagnostic et projet de conservation-restauration de la statue d'Artémis provenant de Pétra. IRRAP, n° 93.29.04,
- Bertholon, R., Bell, B. 1996: Bertholon, R., Bell, B. - Enquête sur la perception d'un objet métallique archéologique. *Cahier Technique de Conservation-Restauration des biens culturels*, (2), 1996, pp. 31-34.
- Bertholon, R., Bell, B., Blengino, J.M., et al. 1997: Bertholon, R., Bell, B., Blengino, J.M., et al. - Stabilisation de la Corrosion d'un Objet Archéologique en Alliage Cuivreux par Electrolyse à Faible Polarisation dans le Sesquicarbonate de Sodium, Dernières Expériences. In: *Metal 95 International Conference on Metals Conservation, 1995*, Semur en Auxois, 1997. James and James, pp. 209-219.
- Bertholon, R., Cherfaoui, B., Conin, A., et al. 1988: Bertholon, R., Cherfaoui, B., Conin, A., et al. - Surface originelle et morphologie originelle des objets archéologiques métalliques : problème et choix.
- Bertholon, R., Garenne-Marot, L., Blengino, J.M., et al. 1995: Bertholon, R., Garenne-Marot, L., Blengino, J.M., et al. - De nouvelles approches de la lecture du Rouleau de cuivre de Qumrân : re-restauration minimale, radiographie X et traitement d'image, moulage et galvanoplastie. In: *4ème Colloque International de l'ARAAFU*, Paris, 5-4 oct 95. ARAAFU, pp. 295-306.
- Bertholon, R., Lacoudre, N. 1989: Bertholon, R., Lacoudre, N. - Le traitement par électrolyse des outils en fer découverts à Jerash. *Syria*, 66, (1-4), 1989, pp. 170-175.

- Bertholon, R., Lacoudre, N., Montluçon, J., et al. 1989: Bertholon, R., Lacoudre, N., Montluçon, J., et al. - L'électrolyse appliquée à la conservation d'un canon en fer forgé du XVI^e siècle. *Cahier d'Archéologie Subaquatique*, VIII, 1989, pp. 5-18.
- Bertholon, R., Relier, C. 1987: Bertholon, R., Relier, C. - Métaux ferreux et non-ferreux. In: Saint-Denis, U.d.a.d.l.V.d. dir. - *Conservation-restauration du mobilier archéologique*. Saint-Denis, Ville de Saint-Denis, 1987, pp. 39-50.
- Bertholon, R., Relier, C. 1988: Bertholon, R., Relier, C. - Le problème des métaux archéologiques. In: Meyer, N., Relier, C. dir. - *Conservation des sites et du mobilier archéologiques Principes et méthodes*. Paris, UNESCO, 1988, pp. 60-69.
- Bertholon, R., Relier, C. 1990: Bertholon, R., Relier, C. - Les métaux archéologiques. In: Berducou, M.C. dir. - *La Conservation en archéologie*. Paris, Masson, 1990, pp. 163-221.
- Bertholon, R., Robbiola, L., Lacoudre, N. 1998: Bertholon, R., Robbiola, L., Lacoudre, N. - Corrosion du rouleau de cuivre de Qumrân et localisation de la surface originelle. In: *Metal 98 International Conference on Metals Conservation*, Draguignan, 1998. James and James, pp. 125-135.
- Blackshaw, S.M. 1982: Blackshaw, S.M. - An appraisal of cleaning methods for use on corroded iron antiquities. In: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - *Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982, pp. 16-20.
- Bobichon, C., Degryny, C., Dalard, F., et al. 2000: Bobichon, C., Degryny, C., Dalard, F., et al. - An electrochemical study of iron corrosion inhibitors in aqueous polyethylene glycol solutions. *Studies in Conservation*, 445, (3), 2000, pp. 145-153.
- Born, H. 1985a: Born, H. - Korrosionbilder auf ausgegrabenen Bronzen - Informationen für den Museumbesucher. In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985a, pp. 86-96.
- Born, H. 1985b: Born, H. - Polychromie auf prähistorischen und antiken Kleinbronzen. In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985b, pp. 71-83.
- Born, H. 1993a: Born, H. - Multi-coloured antique bronze statues. In: La Niece, S., Craddock, P. dir. - *Metal plating and patination*. London, Butterworth-Heinemann, 1993a, pp. 19-29.
- Born, H. 1993b: Born, H. - *Restaurierung antiker Bronzewaffen*. Berlin, Verlag Sammlung Guttman, 1993b, 85 p., Band II.
- Born, H., Ruthenberg, K. 1985: Born, H., Ruthenberg, K. - Archäologe, Naturwissenschaftler, Restaurator = eine Arbeitsgemeinschaft ? In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, pp. 10-14.
- Bouquet, S., Langeron, J.-P. 1997: Bouquet, S., Langeron, J.-P. - Interfaces. In: dir. - *Encyclopaedia Universalis sur CD-Rom-version 3.0*, Encyclopædia Universalis France S.A., 1997, pp. 12-449a.
- Brachert, T. 1985: Brachert, T. - *Patina. Von Nutzen und Nachteil der Restaurierung*. München, Callwey, 1985, 222 p.
- Brachert, T. 1990: Brachert, T. - *La patina nel restauro delle opere d'arte*. Firenze, Nardini editore, 1990, 238 p., Arte e restauro.
- Briggs, D.E.G., Crowther, P.R. 1990: Briggs, D.E.G., Crowther, P.R. dir. - *Paleobiology, a synthesis*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1990, 583 p.
- Brittner, C. 1932: Brittner, C. - La conservation des objets en plomb. *Museion*, (20), 1932, pp. 136-137.

- Brunaux, J.L., Rapin, A. 1988: Brunaux, J.L., Rapin, A. - *Gournay II. Boucliers et lances*. Paris, Errance, 1988, 245 p.
- Cailleux, A. s.d.: Cailleux, A. - *Code de couleur des sols*. s.l., Bourbée, s.d., 5 p.
- Caley, E.R. 1955: Caley, E.R. - Coatings and incrustations on lead objects from the Agora and the method used for their removal. *Studies in Conservation*, 2, 1955, pp. 49-54.
- Caley, E.R. 1964: Caley, E.R. - *Analysis of ancient metals*. Oxford, Pergamon Press, 1964, 176 p.
- Caley, E.R. 1965: Caley, E.R. - Critical evaluation of published analytical data on the composition of ancient materials. In: *Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 167-171.
- Carpenter, J., MacLeod, I.D. 1993: Carpenter, J., MacLeod, I.D. - Conservation of corroded iron cannon and the influence of degradation on treatment times. In: *ICOM Committee for conservation 10th triennial meeting, 22-27 august 1993*, Washington DC. ICOM Committee for Conservation, 2, pp. 759-766.
- Champion, B.C. 1931: Champion, B.C. - Identification et conservation des objets préhistoriques. *Mouseion*, (16), 1931, pp. 35-48.
- Charalambous, D., Oddy, W.A. 1975: Charalambous, D., Oddy, W.A. - The consolidative reduction of silver. In: *Conservation in Archaeology and the Applied Arts IIC Congress*, Stockholm, 1975. IIC, pp. 219-227.
- Chase, W.T. 1974: Chase, W.T. - Comparative analysis of archaeological bronzes. In: Beck, C.W. dir. - *Archaeological Chemistry*. Washington D.C., American Chemical Society, 1974, pp. 148-185.
- Chase, W.T. 1978: Chase, W.T. - Solid samples from metallic antiquities and their examination. In: *International symposium of the conservation and restoration of cultural property- Cultural property and analytical chemistry - 27-30 nov 1978*, Tokyo, 1979. National Research Institute of Cultural Properties, pp. 73-109.
- Chase, W.T. 1991: Chase, W.T. - Chinese bronzes : casting, finishing, patination and corrosion. In: *Ancient and historic metals. Conservation and scientific research*, Getty Conservation Institute, 1994. The J. Paul Getty Trust, pp. 85-117.
- Chase, W.T., Ziebold, T.O. 1978: Chase, W.T., Ziebold, T.O. - Ternary representations of ancient Chinese bronze compositions. In: Carter, G.F. dir. - *Archaeological Chemistry-II*. Washington D.C., American Chemical Society, 1978, pp. 293-334.
- Cialdea, U. 1931: Cialdea, U. - La restauration des bronzes antiques. *Mouseion*, (16), 1931, pp. 57-65.
- Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. 1982: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - *Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982, 74 p., Maritime Monographs and Reports, 53.
- Corfield, M. 1982: Corfield, M. - Radiography of archaeological ironwork. In: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - *Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982, pp. 8-12.
- Courty, M.A., Goldberg, P., Macphail, R. 1989: Courty, M.A., Goldberg, P., Macphail, R. - *Soils and micromorphology in archaeology*. Cambridge, Cambridge University Press, 1989p.
- Craddock, P., Giumlia-Mari, A. 1993: Craddock, P., Giumlia-Mari, A. - Beauty is skin deep: evidence for the original appearance of classical statuary. In: La Niece, S., Craddock, P. dir. - *Metal plating and patination*. London, Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 30-38.
- Cronyn, J. 1980: Cronyn, J. - The potential of conservation. In: Keene, S., Foley, K. dir. - *Conservation, Archaeology and Museums*. London, UKIC, 1980, pp. 8-9.
- Cronyn, J.M. 1990: Cronyn, J.M. - *The elements of archaeological conservation*. London, Routledge, 1990, 326 p.

- Cushing, D. 1965: Cushing, D. - Principles of corrosion applicable to ancient metals and methods of identifying corrosion products. *In: Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 53-65.
- Degrigny, C. 1990: Degrigny, C. - Mise au point d'un traitement cathodique de stabilisation de pièces en alliages d'aluminium dégradées par corrosion en milieu aqueux. Etude des risques de corrosion associée; étude du mécanisme de la corrosion cathodique, 169 p. (Chimie analytique, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Paris, 1990).
- Degrigny, C. 1991: Degrigny, C. - Conservation et stabilisation d'alliages d'aluminium prélevés sur des épaves aéronautiques immergées en eau douce. Les conditions du traitement électrolytique. *Conservation Restauration des Biens Culturels*, (3), 1991, pp. 27-39.
- Degrigny, C. 1995: Degrigny, C. - Stabilisation de moteurs d'avions immergés. *Studies in Conservation*, 40, (1), 1995, pp. 10-18.
- Degrigny, C., Lacoudre, N., Jérôme, M., et al. 1993: Degrigny, C., Lacoudre, N., Jérôme, M., et al. - Surface cleaning of silvered brass wind instruments belonging to the Sax collection. *In: Costa, J.M., Mercer, A.D. dir. - Progress in the understanding and prevention of corrosion*. London, The Institute of Materials, 1993, pp. 6-13.
- Degrigny, C., Le Gall, R. 1999: Degrigny, C., Le Gall, R. - Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid/environments : electrolytic stabilization / consolidation. *Studies in Conservation*, 44, (3), 1999, pp. 157-169.
- Degrigny, C., Le Gall, R., Guilminot, E. 1996: Degrigny, C., Le Gall, R., Guilminot, E. - Faciès de corrosion développés sur des poids en plomb du Musée du CNAM de Paris. *In: ICOM Committee for conservation 11th triennial meeting, 1-6 september 1996*, Edinburgh. James and James, 2, pp. 865-869.
- Degrigny, C., Morel, O., Morvan, J., et al. 1995: Degrigny, C., Morel, O., Morvan, J., et al. - Nettoyage et stabilisation de surfaces métalliques peintes : application à la restauration d'une voiture autochenille. *Studies in Conservation*, 40, (4), 1995, pp. 227-236.
- Delcroix, G., Havel, M. 1988: Delcroix, G., Havel, M. - *Phénomènes physiques et peinture artistique*. Paris, EREC, 1988, 354 p.
- Derion, B. 1995: Derion, B. dir. - *Passé recomposé. La restauration des objets de musées*. Bordeaux, Musée d'Aquitaine, 1995, 240 p.
- Donovan, S.K. 1991: Donovan, S.K. dir. - *The process of fossilization*. London, Belhaven Press, 1991, 303 p.
- Dorigo, A., Fiaud, C., Labbé, J.-P., et al. 1998: Dorigo, A., Fiaud, C., Labbé, J.-P., et al. - Characterization of the corrosion structures of Roman copper alloys by SEM and EDX. IMMACO : improvement of means of measurements on archaeological copper alloys for characterization and conservation. *In: Metal 98 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 27-29 sept. 1998*, Draguignan-Figanières, 1998. James and James, pp. 145-151.
- Dorlot, J.-M., Baï lon, J.-P., Masounave, J. 1986: Dorlot, J.-M., Baï lon, J.-P., Masounave, J. - *Des matériaux*. Montréal, Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1986, 468 p.
- Dowman, E.A. 1970: Dowman, E.A. - *Conservation in Field Archaeology*. London, Methuen and Co Ltd, 1970, 170 p.
- Duchaufour, P. 1997: Duchaufour, P. - *Abrégé de pédologie Sol, végétation, environnement*. Paris, Masson, 1997, 291 p., Enseignement des Sciences de la Terre.
- Dud'a, R., Rejl, L. 1986: Dud'a, R., Rejl, L. - *La grande encyclopédie des minéraux*. Paris, Gründ, 1986, 520 p., 1.

- Dupont-Sommer, A. 1968: Dupont-Sommer, A. - *Les écrits esséniens découverts près de la Mer Morte*. Paris, Payot, 1968, 393-404, 434-437 p.
- Eckmann, C., Elmer, J.T. 1994: Eckmann, C., Elmer, J.T. - Die Restaurierung und Konservierung archäologischer Bodenfunde aus Metall in einem Wasserstoff-Niederdruckplasma. In: Heinrich, P. dir. - *Metall-Restaurierung (Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie)*. München, Callwey, 1994, pp. 138-147.
- Edwards, G. 1989: Edwards, G. - Guidelines for dealing with material from sites where organic remains have been preserved by metal corrosion products. In: *Evidence Preserved in Corrosion Products : New Fields in Artifact Studies*, Leeds, 1983. United Kingdom Institute for Conservation, pp. 3-7.
- Eichhorn, P. 1975: Eichhorn, P. - Eisenkonservierung und restaurierung am Württembergischen Landesmuseum. *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, 1975, (Heft 1), 1975, pp. 74-80.
- Eichhorn, P. 1982: Eichhorn, P. - Das keltische Fürstengrab von Hochdorf - Problemstellungen für die Restauratoren. *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, 1982, (Heft 2), 1982, pp. 116-129.
- Eichhorn, P. 1983: Eichhorn, P. - Beobachtungen bei der Freilegung von originalen Oberflächen archäologischer Bronzen mit dem Fasserhammer. *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, 1983, (Heft 2), 1983, pp. 130-137.
- Eichhorn, P. 1985: Eichhorn, P. - Bergung, Restaurierung und Konservierung archäologischer Gegenstände aus Bronze. In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, pp. 148-167.
- Eichhorn, P. 1986: Eichhorn, P. - Die Restaurierung des Bronzekessels aus dem keltischen Fürstengrab von Hochdorf - mit Anmerkungen über die Herstellungstechniken. *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, 1986, (Heft 1), 1986, pp. 169-185.
- Fabrizi, M., Scott, D. 1987: Fabrizi, M., Scott, D. - Unusual copper corrosion products and problems of identity. In: *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts Jubilee conservation conference papers*, London. Summer School Press, pp. 131-133.
- von Fellenberg 1865: von Fellenberg. - *Mittheilungen d. naturforsch. Gesell. in Bern*. Bern, 1865p.
- Fendel, H. 1994: Fendel, H. - Mechanische Bearbeitung von Korrosionsprodukten. In: Heinrich, P. dir. - *Metall-Restaurierung (Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie)*. München, Callwey, 1994, pp. 106-125.
- Fink, C.G., Eldridge, C.H. 1925: Fink, C.G., Eldridge, C.H. - *The restoration of ancient bronzes and other alloys*. New York, Metropolitan Museum of Art, 1925, 55 p.
- Fischer, A. 1997: Fischer, A. - Reste von organischen Materialien an Bodenfunden aus Metall - Identifizierung und Erhaltung für die archäologische Forschung, 100 p. (Institut für Technologie der Malerei an der Staatl. Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 1997).
- Fleury, M., France-Lanord, A. 1979: Fleury, M., France-Lanord, A. - La tombe d'Arégonde. *Les Dossiers de l'archéologie*, (32), 1979, pp. 27-37.
- Fluzin, P., Beaudoin, A., Cheynet, L. 1994: Fluzin, P., Beaudoin, A., Cheynet, L. - Etudes métallographiques comparatives d'objets en acier introduits dans le bûcher funéraire expérimental d'Acy-Romance. In: Lambot, B., Friboulet, M., Meniel, P. dir. - *Le site protohistorique d'Acy-Romance (Ardennes). II Les Nécropoles*, Société Archéologique Champenoise, 1994, pp. 287-298.
- Forbes, R.J. 1971: Forbes, R.J. - *Studies in ancient technology*. Leiden, E.J.Brill, 1971, 295 p., VIII.
- Formigli, E. 1973: Formigli, E. - Die Restaurierung eines Weihrauchgerätes aus Marsiliana (mit einem Beitrag zu seiner Herstellungstechnik). *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, 1973, (Heft 1), 1973, pp. 33-39.

- Formigli, E. 1975: Formigli, E. - Die Bildung von Schichtpocken auf antiken Bronzen. *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, (Heft 1), 1975, pp. 51-58.
- Formigli, E. 1976: Formigli, E. - Korrosionsvorgänge an antiken Bronzen. *Arbeitsblätter für die Restauratoren*, (Heft 1), 1976, pp. 68-74.
- Formigli, E. 1985: Formigli, E. - Die Restaurierung einer griechischen Grossbronze aus dem Meer von Riace/Italien. In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, pp. 168-175.
- Formigli, E. 1986: Formigli, E. - Methoden der autoptischen auswertung antiker metallfunde. *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*, 2/3, 1986, pp. 121-129.
- Formigli, E. 1993: Formigli, E. dir. - *Antiche officine del bronzo, materiali, strumenti, tecniche. Atti del seminario di studi ed esperimenti, Murlo, 26-31 luglio 1991*. Siena, nuova immagine editrice, 1993, 168 p.
- France-Lanord, A. 1949: France-Lanord, A. - La fabrication des épées damassées aux époques mérovingienne et carolingienne. *Le Pays Gaumais*, 10, (1-2-3), 1949, pp. 19-46.
- France-Lanord, A. 1952: France-Lanord, A. - Les techniques métallurgiques appliquées à l'archéologie. *Revue de Métallurgie*, XLIX, (6), 1952, pp. 411-422.
- France-Lanord, A. 1960: France-Lanord, A. - La statue de bronze reconstituée dite de Pacatianus au Musée de Vienne (Isère). *Monuments et mémoires*, 51, 1960, pp. 93-104.
- France-Lanord, A. 1961a: France-Lanord, A. - Boîte à miroir et à fard trouvée à Callas (Var). *Gallia*, XIX, (2), 1961a, pp. 254-259.
- France-Lanord, A. 1961b: France-Lanord, A. - Le problème de la conservation des antiquités métalliques en France. In: *Recent Advances in Conservation, Contributions to the IIC Rome Conference 1961*, Rome, 1961. Butterworths, pp. 93-96.
- France-Lanord, A. 1961c: France-Lanord, A. - La restauration et la conservation des grands objets en bronze. In: *Recent advances in conservation*, Rome, 1963. Butterworths, pp. 97-100.
- France-Lanord, A. 1962: France-Lanord, A. - Examens métallographiques non destructifs. *Revue d'Histoire de la Sidérurgie*, III, 1962, pp. 253-262.
- France-Lanord, A. 1963: France-Lanord, A. - Intérêts et Limites des Méthodes Scientifiques en Archéologie. In: dir. - *Etudes Archéologiques*. Paris, Ecole Pratique des Hautes Etudes, section archéologie et civilisation SEVPEN, 1963, pp. 105-116.
- France-Lanord, A. 1964a: France-Lanord, A. - Les bronzes dorés monumentaux antiques : fabrication, corrosion, conservation. In: *Primo convegno internazionale sui problemi della conservazione delle opere d'arte: il bronzo e i metalli antichi non ferrosi. 5-12 ottobre 1964*, Spolète., pp. 15.
- France-Lanord, A. 1964b: France-Lanord, A. - L'importance du contexte humain dans la conservation scientifiques des métaux. In: *Primo convegno internazionale sui problemi della conservazione delle opere d'arte: il bronzo e i metalli antichi non ferrosi. 5-12 ottobre 1964*, Spolète., pp. 15.
- France-Lanord, A. 1965a: France-Lanord, A. - *La conservation des antiquités métalliques*. Jarville, Centre de Recherches de l'Histoire de la Sidérurgie, 1965a, 113 p., 1.
- France-Lanord, A. 1965b: France-Lanord, A. - La mission des restaurateurs, Savoir "interroger" l'objet avant de le restaurer. *Archeologia*, (6 sept-oct), 1965b, pp. 8-13.
- France-Lanord, A. 1969a: France-Lanord, A. - Le fer en Iran au premier millénaire avant Jésus-Christ. *Revue d'Histoire des Mines et de la Métallurgie*, 1, (1), 1969a, pp. 75-127.
- France-Lanord, A. 1969b: France-Lanord, A. - L'éphèbe d'Agde. *Revue Archéologique de Narbonnaise*, II, 1969b, pp. 187-191.

- France-Lanord, A. 1973: France-Lanord, A. - Le laboratoire d'archéologie des métaux au Musée du Fer à Nancy. *Archeologia*, (67), 1973, pp. 10-19.
- France-Lanord, A., 1977: *Conservation of metals, lectures by A. France-Lanord*. Rome, ICCROM: 31 p.
- France-Lanord, A. 1979: France-Lanord, A. - La fouille en laboratoire, méthodes et résultats. *Les Dossiers de l'archéologie*, (32), 1979, pp. 66-91.
- France-Lanord, A. 1980: France-Lanord, A. - *Métaux anciens, structures et caractéristiques*. Rome, ICCROM, 1980, 66 p., Fiches techniques.
- France-Lanord, A. 1982a: France-Lanord, A. - L'art de la serrurerie au XVIIIe siècle et Jean Lamour. *Métiers d'Art*, (18/19), 1982a, pp. 32-42.
- France-Lanord, A. 1982b: France-Lanord, A. - Le matériau. *Métiers d'Art*, (18/19), 1982b, pp. 73-76.
- France-Lanord, A. 1982c: France-Lanord, A. - Les métaux : des traitements qui font plus de mal que de bien. *Museum*, XXXIV, (1), 1982c, pp. 63-64.
- France-Lanord, A. 1983: France-Lanord, A. - La notion d'acier au cours des âges. In: *Journées de Paléométallurgie 22-23 février 1983*, Compiègne. Université de Technologie de Compiègne, 1, pp. 13-36.
- France-Lanord, A. 1985: France-Lanord, A. - Les métaux anciens. In: Pelletier, A. dir. - *L'archéologie et ses méthodes*. Roanne, Horvath, 1985, pp. 344-362.
- France-Lanord, A. 1991: France-Lanord, A. - *Jean Lamour Serrurier du Roi, 1698-1771*. Nancy, Presses Universitaires de Nancy, 1991, 107 p., Lorraine.
- France-Lanord, A., Laumon, A. 1977: France-Lanord, A., Laumon, A. - *Histoire du fer. Guide illustré du Musée du Fer*. Jarville, Centre de Recherches de l'Histoire de la Sidérurgie, 1977, 223 p.
- Gettens, R.J. 1933: Gettens, R.J. - Mineralization, electrolytic treatment and radiographic examination of copper and bronze objects from Nuzi. *Technical Studies in the Field of the Fine Arts*, I, 1933, pp. 119-142.
- Gettens, R.J. 1961: Gettens, R.J. - Mineral alteration products on ancient metal objects. In: *Recent advances in conservation-colloque de l'IIC*, Rome, 1963. Butterworths Ed, pp. 89-92.
- Gettens, R.J. 1964: Gettens, R.J. - The corrosion product of metal antiquities. In: Institution, S. dir. - *Annual Report of the Smithsonian Institution*. Washington DC, Smithsonian Institution, 1964, pp. 547-568.
- Gettens, R.J. 1964: Gettens, R.J. - The corrosion products of copper alloys and other non ferrous metal antiquities. In: *Primo convegno internazionale sui problemi della conservazione delle opere d'arte: il bronzo e i metalli antichi non ferrosi. 5-12 ottobre 1964*, Spolète., pp. 20.
- Gettens, R.J. 1965: Gettens, R.J. - Joining methods in the fabrication of ancient Chinese bronze ceremonial vessels. In: *Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 205-217.
- Gettens, R.J. 1969: Gettens, R.J. - *The Freer Chinese Bronzes, 2. Technical studies*. Washington DC, Smithsonian Institution, 1969, 257 p., Oriental studies n°7, 2.
- Gettens, R.J. 1970: Gettens, R.J. - Patina : noble and vile. In: *Art and technology A symposium on classical bronzes*, The Fogg Art Museum Harvard University. MIT Press, pp. 57-72.
- Gettens, R.J., Clarke, R.S., Chase, W.T. 1971: Gettens, R.J., Clarke, R.S., Chase, W.T. - Two early Chinese bronze weapons with meteoritic iron blades. *Occasional Papers*, 4, (1), 1971, pp. 77.
- Gettens, R.J., Frondel, C. 1955: Gettens, R.J., Frondel, C. - Chalconatronite : an alteration product on some ancient egyptian bronzes. *Studies in Conservation*, (2), 1955, pp. 64-74.

- Ghislanzoni 1931: Ghislanzoni. - Nettoyage et restauration des objets anciens en fer. *Mouseion*, (15), 1931, pp. 61-63.
- Gilberg, M. 1987: Gilberg, M. - Friedrich Rathgen : the father of modern archaeological conservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, 26, 1987, pp. 105-120.
- Gillard, R.D., Hardman, S.M., Thomas, R.G., et al. 1994: Gillard, R.D., Hardman, S.M., Thomas, R.G., et al. - The mineralization of fibres in burial environments. *Studies in Conservation*, 39, (2), 1994, pp. 132-140.
- Grissom, C.A., Charola, A.E., Wachowiak, M.J. 2000: Grissom, C.A., Charola, A.E., Wachowiak, M.J. - Measuring surface roughness on stone : back to basics. *Studies in Conservation*, 45, (2), 2000, pp. 73-84.
- Guillaumet, J.-P. 1993: Guillaumet, J.-P. - *Les fibules de Bibracte technique et typologie*. Dijon, Université de Bourgogne, 1993, 83, 70 ill. p., Publications du CRTGR, 14.
- Guilminot, E., Degrigny, C., Hiron, X., et al. 1998: Guilminot, E., Degrigny, C., Hiron, X., et al. - Protection d'un cuivre archéologique par le benzotriazole (BTA) en milieu aqueux de polyéthylène glycol (PEG). In: *Metal 98 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 27-29 sept. 1998*, Draguignan-Figanières, 1998. James and James, pp. 234-241.
- Guyonvarch, A., Lacoudre, N., Gras, J.M. 1990: Guyonvarch, A., Lacoudre, N., Gras, J.M. - Examens d'objets métalliques provenant de l'épave du Titanic. Electricité de France, DER-DEM, Note technique: HT-45/NTE 1012-A,
- Hamilton, D.L. 1976: Hamilton, D.L. - *Conservation of metal objects from underwater sites : a study in methods*. Austin, Texas Memorial Museum, 1976, 108 p., Miscellaneous Papers n°4.
- Harper, J.E. 1993: Harper, J.E. - Too much to believe, 26 tons of gold and 65 tons of silver. *Biblical Archaeology Review*, 19, (6), 1993, pp. 44-45.
- Havard, H. 1900: Havard, H. - *L'orfèvrerie*. Paris, Ch. Delagrave, 1900, 170 p.
- Hebert, R. 1998: Hebert, R. - *Guide de pétrologie descriptive*. Paris, Nathan, 1998, 160 p.
- Heinrich, P. 1994: Heinrich, P. dir. - *Metall-Restaurierung (Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie)*. München, Callwey, 1994, 222 p.
- Herold, K. 1990: Herold, K. - *Konservierung von archäologischen Bodenfunden : Metal, Keramik, Glas*. Wien, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, 1990, 234 p., Sitzungsberichte.
- Huebner, P. 1934: Huebner, P. - La peste de l'étain. *Mouseion*, (27-28), 1934, pp. 237-241.
- Hughes, R. 1993: Hughes, R. - Artificial patination. In: La Niece, S., Craddock, P. dir. - *Metal plating and patination*. London, Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 1-18.
- ICCROM 1985: ICCROM. - An approach to the conservation of metallic objects. ICCROM, Notes de cours: SPC 87.,
- ICOMOS, 1966: *Charte internationale sur la conservation et la restauration des monuments et des sites dite Charte de Venise*. s.l., ICOMOS: 4 p.
- Jaeschke, H., Jaeschke, R. 1988: Jaeschke, H., Jaeschke, R. - Early conservation techniques in the Petrie Museum. In: Watkins, S.C., Brown, C.E. dir. - *Conservation of ancient Egyptian materials*. London, UKIC Archaeology Section, 1988, pp. 17-24.
- Jaeschke, R.L. 1996: Jaeschke, R.L. - When does history end ? In: *Archaeological Conservation and its Consequences, 26-30 August 1996*, Copenhagen, 1996. IIC, pp. 86-88.
- Janaway, R. 1983: Janaway, R. - Textile fibre characteristics preserved by metal corrosion : the potentials of SEM studies. *The Conservator*, 7, 1983, pp. 48-52.

- Janaway, R.C. 1989: Janaway, R.C. - Corrosion preserved textile evidence : mechanism, bias and interpretation. *In: Evidence Preserved in Corrosion Products : New Fields in Artifact Studies*, Leeds,1983. United Kingdom Institute for Conservation, pp. 21-29.
- Jaro, M. 1985: Jaro, M. - Chemische und elektrochemische Methoden bei der Restaurierung und Konservierung von Bronzefunden. *In: Born, H. dir. - Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, pp. 144-147.
- Jedrzejewska, H. 1961: Jedrzejewska, H. - Some new experiments in the conservation of ancient bronzes. *In: Recent advances in conservation-colloque de l'IIC*, Rome,1963. Butterworths Ed, pp. 135-139.
- Jedrzejewska, H. 1962: Jedrzejewska, H. - Sampling precautions in the analysis of metallic antiquities. *Studies in Conservation*, 7, (1), 1962, pp. 27-31.
- Jedrzejewska, H. 1964: Jedrzejewska, H. - Corrosion processes in very ancient bronzes, the original form and surface of objects preserved within the mineralized deposits. *In: Primo convegno internazionale sui problemi della conservazione delle opere d'arte: il bronzo e i metalli antichi non ferrosi*.5-12 ottobre 1964, Spolète., pp. 7.
- Jedrzejewska, H. 1972: Jedrzejewska, H. - Analytical Problems in a museum laboratory (non-ferrous artifacts). *In: Thierd triennial meeting of the International Council of Museum Committee for conservation*, Madrid. ICOM, pp. 1-9.
- Jedrzejewska, H. 1976: Jedrzejewska, H. - A corroded egyptian bronze : cleaning and discoveries. *Studies in Conservation*, 21, 1976, pp. 101-114.
- Jedrzejewska, H. 1989: Jedrzejewska, H. - Ethical problems in the conservation of composite metal objects. *In: Conservation of metals. Problems in the treatment of metal-organic and metal-inorganic composite objects. International restorer seminar*, Veszprem,1989., pp. 25-26.
- Jedrzejewska, H. 1990: Jedrzejewska, H. - Analyses of ancient alloys : retrospective considerations. *In: 9th triennial meeting of the Icom Committee for Conservation.*, pp. 726-731.
- Joanny, J.F., Suzanne, J. 1997: Joanny, J.F., Suzanne, J. - Surface (Phénomènes de). *In: dir. - Encyclopaedia Universalis sur CD-Rom-version 3.0*, Encyclopædia Universalis France S.A., 1997, pp. 21/868.
- Josnin, G. 1991: Josnin, G. - Mise au point d'un traitement électrochimique de nettoyage d'instruments à vent anciens, 54 p. (Laboratoire Corrosion fragilisation par l'hydrogène-Laboratoire EDF-Valectra,, Ecole Centrale de Paris, Chatenay-Malabry, 1991).
- Keepax, C., Robson, M. 1978: Keepax, C., Robson, M. - Conservation and associated examination of a roman chest : evidence for woodworking techniques. *The Conservator*, 2, 1978, pp. 35-40.
- Keepax, C.A. 1989: Keepax, C.A. - Corrosion "preserved wood" : advances since 1975. *In: Evidence Preserved in Corrosion Products : New Fields in Artifact Studies*, Leeds,1983. United Kingdom Institute for Conservation, pp. 15-20.
- Klein, C., Hurlbut, C.S., Jr. 1999: Klein, C., Hurlbut, C.S., Jr. - *Manual of mineralogy*. New York, John Wiley and Sons Inc., 1999,682 p., 1.
- Knight, B. 1982: Knight, B. - Why do some iron objects break up in store. *In: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982, pp. 50-51.
- Knight, B. 1990: Knight, B. - A review of the corrosion of iron from terrestrial sites and the problem of post-excavation corrosion. *The Conservator*, (14), 1990, pp. 37-43.
- Knight, B. 1995: Knight, B. - The stabilisation of archaeological iron. Past, present and future. *In: Metal 95 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 25-28 sept.1995*, Semur-en-Auxois,1997. James and James, pp. 36-40.

- Kornerup, A., Wanscher, J.H. 1978: Kornerup, A., Wanscher, J.H. - *Methuen handbook of colour*. London, Eyre Methuen, 1978p.
- Krieger, H.W. 1933: Krieger, H.W. - La conservation des objets exposés dans les musées. *Mouseion*, (23-24), 1933, pp. 177-191.
- Lacoudre, N., Bertholon, R., Vasquez-Urzu, J. 1997: Lacoudre, N., Bertholon, R., Vasquez-Urzu, J. - Restauration, radiographie et moulage du rouleau de Qumrân au laboratoire EDF-Valestra. In: IMA dir. - *Jordanie, sur les pas des archéologues*. Paris, Institut du Monde Arabe, 1997, pp. 94-99.
- Lamoureux, J.-J. 1994: Lamoureux, J.-J. - *Précis de corrosion*. Laval, Editions Beauchemin, Masson, 1994, 230 p.
- Landolt, D. 1993: Landolt, D. - *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, 554 p., Traité des matériaux, 12.
- Laperrousaz, E.M. 1976: Laperrousaz, E.M. - *Qoumran, l'établissement essénien des bords de la Mer Morte*. Paris, Picard, 1976p.
- Laperrousaz, E.M. 1997: Laperrousaz, E.M. - Les énigmes du rouleau de cuivre. *Le Monde de la Bible*, nov-déc 97, (107), 1997, pp. 59.
- Larousse 1985: Larousse. - *Grand dictionnaire encyclopédique Larousse*. Paris, Larousse, 1985p.
- Larousse, 1999: *Le Petit Larousse 2000*. Meudon, Havas Interactive Europep.
- Leclercq, M. 1978: Leclercq, M. - *Entomologie et médecine légale*. Paris, Masson, 1978, 100 p., Collection de médecine légale et de toxicologie médicale.
- Lehman, M.R. 1993: Lehman, M.R. - The key to understanding the copper scroll, where the temple tax was buried. *Biblical Archaeology Review*, 19, (6), 1993, pp. 38-43.
- Lejars, T. 1994: Lejars, T. - *Gournay III. Les fourreaux d'épée. Le sanctuaire de Gournay-sur-Aronde et l'armement des Celtes de La Tène moyenne*. Paris, Errance-IRRAP, 1994, 234 p., Archéologie Aujourd'hui.
- Leoni, M. 1984: Leoni, M. - *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte. Corrosione e conservazione dei manufatti metallici*. Firenze, Opus Libri, 1984, 125 p.
- Leoni, M. s.d.: Leoni, M. - Contributo delle tecniche metallografiche alla conservazione dei bronzi. In: Urbani, G. dir. - *Problemi di conservazione*. Bologna, Editrice Compositori, s.d., pp. 461-469.
- Lescuyer, C. 1992: Lescuyer, C. - *Les éléments dans tous leurs états*. Paris, Oxane SA, 1992, 93 p.
- Locquin, M.V. 1975: Locquin, M.V. - *Guide des couleurs naturelles*. Paris, Librairie du Museum d'Histoire Naturelle, 1975p.
- Lucas, A. 1932: Lucas, A. - *Antiques : their restoration and preservation*. London, Edward Arnold, 1932, 240 p.
- Lucas, A. 1948: Lucas, A. - *Ancient Egyptian materials and industries*. London, E. Arnold, 1948, 570 p.
- L'usure du temps 1998: L'usure du temps dir. - *L'usure du temps, la restauration des objets du patrimoine*. Saint Romain en Gal-Vienne, Musée archéologique de Saint Romain en Gal, 1998, 173 p.
- MacLeod, I.D. 1981: MacLeod, I.D. - Shipwrecks and applied electrochemistry. *Journal of electroanalytical chemistry*, 118, 1981, pp. 291-303.
- MacLeod, I.D. 1982: MacLeod, I.D. - Formation of marine concretions on copper and its alloys. *The International Journal of Nautical Archaeology and Underwater Exploration*, 11, (4), 1982, pp. 267-275.
- MacLeod, I.D. 1985: MacLeod, I.D. - The effect of concretion on the corrosion of non ferrous metals. *Corrosion Australasia*, (august 1985), 1985, pp. 10-13.

- MacLeod, I.D. 1987a: MacLeod, I.D. - Conservation of corroded copper alloys : a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions. *Studies in Conservation*, 32, (1), 1987a, pp. 25-40.
- MacLeod, I.D. 1987b: MacLeod, I.D. - Conservation of corroded iron artefacts - new methods for on-site preservation and cryogenic deconcreting. *The International Journal of Nautical Archaeology and Underwater Exploration*, 16, (1), 1987b, pp. 49-56.
- MacLeod, I.D. 1989a: MacLeod, I.D. - The application of corrosion science to the management of maritime archaeological sites. *The Bulletin of the Australian Institute for Maritime Archaeology*, 13, (2), 1989a, pp. 7-16.
- MacLeod, I.D. 1989b: MacLeod, I.D. - The electrochemistry and conservation of iron in seawater. *Chemistry in Australia*, 56, (7), 1989b, pp. 227-229.
- MacLeod, I.D. 1989: MacLeod, I.D. - Marine corrosion on historic shipwrecks and its application to modern materials. *Corrosion Australasia*, 14, (3), 1989, pp. 8-14.
- MacLeod, I.D. 1990: MacLeod, I.D. - Conservation management of iron steamships - the S.S.Xantho (1872). In: *Fifth National Conference on Engineering Heritage*, Perth, 3-5 december 1990. The Institution of Engineers, Australia, pp. 75-80.
- MacLeod, I.D. 1991a: MacLeod, I.D. - Conservation of corroded metals : a study of ships' fastenings from the wreck of HMS Sirius (1790). In: *Ancient and historic metals. Conservation and scientific research*, Getty Conservation Institute, 1994. The J. Paul Getty Trust, pp. 264-278.
- MacLeod, I.D. 1991b: MacLeod, I.D. - Identification of corrosion products on non-ferrous metal artifacts recovered from shipwrecks. *Studies in Conservation*, 36, (4), 1991b, pp. 222-234.
- MacLeod, I.D. 1996: MacLeod, I.D. - In situ conservation of cannon and anchors on shipwreck sites. In: *Archaeological Conservation and its Consequences*, 26-30 August 1996, Copenhagen, 1996. IIC, pp. 111-115.
- MacLeod, I.D. 1998: MacLeod, I.D. - In situ corrosion studies on iron shipwrecks and cannon. The impact of water depth and archaeological activities on corrosion rates. In: *Metal 98 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 27-29 sept. 1998*, Draguignan-Figanières, 1998. James and James, pp. 116-124.
- MacLeod, I.D., North, N.A. 1979: MacLeod, I.D., North, N.A. - Conservation of corroded silver. *Studies in Conservation*, 24, 1979, pp. 165-170.
- MacLeod, I.D., Ritchie, I.M. 1981: MacLeod, I.D., Ritchie, I.M. - Detection of debasement in (forged) silver coins by means of corrosion potential measurements. *Archaeometry*, 23, (1), 1981, pp. 65-70.
- MacLeod, I.D., Romanet, A.S. 1999: MacLeod, I.D., Romanet, A.S. - The effect of pH and stress on seawater corrosion and conservation of copper and its alloys. In: *ICOM CC, 12th Triennial Meeting 29/08-03/09/99*, Lyon. James and James, pp. 828-833.
- MacLeod, I.D., Wozniak, R. 1995: MacLeod, I.D., Wozniak, R. - Corrosion and conservation of tin and pewter from sea water. In: *Metal 95 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 25-28 sept. 1995*, Semur-en-Auxois, 1997. James and James, pp. 118-123.
- MacLeod, I.D., Wozniak, R. 1996: MacLeod, I.D., Wozniak, R. - Corrosion and conservation of lead in seawater. In: *ICOM Committee for conservation 11th triennial meeting, 1-6 september 1996*, Edinburgh. James and James, 2, pp. 884-890.
- Marabelli, M. 1995: Marabelli, M. - *Conservazione e restauro dei metalli d'arte*. Roma, Accademia Nazionale dei Lincei, 1995, 198 p., conservazione del patrimonio culturale, ricerche interdisciplinari IV., IV.

- Marijnissen, R.H. 1967: Marijnissen, R.H. - *Dégradation, conservation et restauration de l'oeuvre d'art*. Bruxelles, Editions Arcade, 1967, 467 p.
- Marshall, J. 1923: Marshall, J. - *Conservation Manual, a handbook for the use of archaeological officers and others entrusted with the care of ancient monuments*. Calcutta, Superintendent Government printing, 1923, 92 p., Archaeological Survey of India.
- McCarter, K., Jr. 1993: McCarter, K., Jr. - The Copper Scroll. In: Shanks, H. dir. - *Understanding the Dead Sea Scrolls*. New York, Vintage Books, 1993, pp. 227-244.
- Meeks, N. 1993a: Meeks, N. - Patination phenomena on Roman and Chinese high-tin bronze mirrors and other artefacts. In: La Niece, S., Craddock, P. dir. - *Metal plating and patination*. London, Butterworth-Heinemann, 1993a, pp. 63-84.
- Meeks, N. 1993b: Meeks, N. - Surface characterization of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze. In: La Niece, S., Craddock, P. dir. - *Metal plating and patination*. London, Butterworth-Heinemann, 1993b, pp. 247-275.
- Meeks, N.D. 1987: Meeks, N.D. - Artefacts, Surfaces and the SEM. In: *Recent Advances in the conservation and analysis of artifacts, Institut of Archaeology Jubilee Conservation Conference*, London. Summer School Press, pp. 409-410.
- Meyer-Roudet, H. 1999: Meyer-Roudet, H. dir. - *A la recherche du métal perdu. Nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*. Paris, Errance, 1999, 191 p.
- Moberg, C.A. 1976: Moberg, C.A. - *Introduction à l'archéologie*. Paris, François Maspéro, 1976, 260 p., Textes à l'appui.
- Moulherat, C. 2000: Moulherat, C. - Un exemple de conservation providentielle : les textiles archéologiques minéralisés par les produits de corrosion métallique. In: UTICA dir. - *La conservation-restauration en archéologie: objets composites, traces et prélèvements*. Paris, ARAAFU, 2000, pp. 51-58.
- Mourey, W. 1987a: Mourey, W. - *La conservation des antiquités métalliques, de la fouille au musée*. Draguignan, LCRRA, 1987a, 126 p.
- Mourey, W. 1987b: Mourey, W. - Traitements comparés de trois trésors monétaires trouvés en milieu marin. In: *Conservation of wet wood and metal*, Perth, 1989. Western Australian Museum, pp. 3-8.
- Mourey, W., Mourey, S. 1987: Mourey, W., Mourey, S. dir. - *Conservation et restauration des objets archéologiques. Compte-rendu de la réunion des laboratoires de conservation-restauration des objets archéologiques*. Paris, Editions du CNRS, 1987, 74 p., Notes et monographies techniques, 21.
- Mousset, P. 1990: Mousset, P. - *L'expertise métallurgique appliquée aux centrales thermiques*. Maisons-Alfort, Editions Kirk, 1990, 412 p., Collection Industries.
- Munsell s.d.: Munsell. - *Munsell soil colour charts*. Baltimore 2, Munsell, s.d.p.
- NACE 1988: NACE. - Glossary of terms Conservation of metallic artistic and historic works. National Association of Corrosion Engineers, NACE Standard;
- Norman, M. 1988: Norman, M. - Early conservation techniques and the Ashmolean Museum. In: Watkins, S.C., Brown, C.E. dir. - *Conservation of ancient egyptian materials*. London, UKIC Archaeology Section, 1988, pp. 7-16.
- North, N.A. 1976: North, N.A. - Formation of coral concretions on marine iron. *The International Journal of Nautical Archaeology and Underwater Exploration*, 5, (3), 1976, pp. 253-258.
- North, N.A. 1982: North, N.A. - Corrosion products on marine iron. *Studies in Conservation*, 27, 1982, pp. 75-83.
- North, N.A. 1987: North, N.A. - Conservation of metals. In: Pearson, C. dir. - *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London, Butterworths, 1987, pp. 207-252.

- North, N.A., MacLeod, I.D. 1987: North, N.A., MacLeod, I.D. - Corrosion of metals. In: Pearson, C. dir. - *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London, Butterworths, 1987, pp. 68-98.
- North, N.A., Pearson, C. 1975: North, N.A., Pearson, C. - Investigations into methods for conserving iron relics recovered from the sea. In: *Conservation in Archaeology and the Applied Arts IIC Congress*, Stockholm, 1975. IIC, pp. 173-181.
- North, N.A., Pearson, C. 1978: North, N.A., Pearson, C. - Methods for treating marine iron. In: *ICOM Committee for Conservation 5th triennial meeting*, Zagreb. ICOM, pp. 78/23/3/1-78/23/3/10.
- O'Connor, S. 1992a: O'Connor, S. - Conservation of the Coppergate Ironwork. In: Ottaway, P. dir. - *Anglo-Scandinavian ironwork from 16-22 Coppergate*. London, York Archaeological Trust for Excavation and Research, 1992a, pp. 466-471.
- O'Connor, S. 1992b: O'Connor, S. - Conservation of the helmet and mail. In: Tweddle, D. dir. - *The anglian helmet from 16-22 Coppergate*. London, York Archaeological Trust for Excavation and Research, 1992b, pp. 907-935.
- Oddy, A., Pearce, P., Green, L. 1988: Oddy, A., Pearce, P., Green, L. - An unusual gilding technique on some egyptian bronzes. In: Watkins, S.C., Brown, C.E. dir. - *Conservation of ancient egyptian materials*. London, UKIC Archaeology Section, 1988, pp. 35-39.
- Oddy, W.A. 1975: Oddy, W.A. - The corrosion of metals on display. In: *Conservation in Archaeology and the Applied Arts IIC Congress*, Stockholm, 1975. IIC, pp. 235-237.
- Oddy, W.A. 1977: Oddy, W.A. - Report on the scientific examination of the Copper Scroll from Qumrân in the Archaeological Museum, Amman. British Museum, 4 pages;.
- Oddy, W.A. 1988: Oddy, W.A. - Current problems in the conservation of metal antiquities. In: *Archeometallurgia, Ricerche e prospettive. Atti del colloquio internazionale di archeometallurgia*, Bologna, 1992. editrice CLUEB, 1, pp. 471-486.
- Oddy, W.A. 1993: Oddy, W.A. - The history of and prospects for the conservation of metals in Europe. In: *Current problems in the conservation of metal antiquities: international symposium on the conservation and restoration of cultural property*, Tokyo, October 4-October 6, 1989. Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, pp. 1-26.
- Oddy, W.A., Meeks, N.D. 1982: Oddy, W.A., Meeks, N.D. - Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronze. In: *Science and technology in the service of conservation-colloque de l'IIC*, Washington, 1982., pp. 119-124.
- Oddy, W.A., Winsor, P. 1998: Oddy, W.A., Winsor, P. - A provisional bibliography of Harold James Plenderleith. *Studies in Conservation*, 43, (3), 1998, pp. 144-149.
- Organ, R.M. 1953: Organ, R.M. - Use of Ions-exchange Resin in the Treatment of Lead Objects. *Museums Journal*, 53, 1953, pp. 49-52.
- Organ, R.M. 1955: Organ, R.M. - The washing of treated bronzes. *Museums Journal*, 55, (5), 1955, pp. 112-119.
- Organ, R.M. 1959a: Organ, R.M. - The treatment of the St. Ninian's hanging bowl complex. *Studies in Conservation*, IV, (2), 1959a, pp. 41-50.
- Organ, R.M. 1959b: Organ, R.M. - Treatment using ultra-sonic vibrations. *Studies in Conservation*, 4, (1), 1959b, pp. 35-37.
- Organ, R.M. 1961: Organ, R.M. - A new treatment of bronze disease. *Museums Journal*, 61, (1), 1961, pp. 54-56.
- Organ, R.M. 1963: Organ, R.M. - The consolidation of fragile metallic objects. In: *Recent advances in conservation-colloque de l'IIC*, Rome, 1963. Butterworths Ed, pp. 128-134.
- Organ, R.M. 1963: Organ, R.M. - The examination and treatment of bronze antiquities. In: *Recent advances in conservation-colloque de l'IIC*, Rome, 1963. Butterworths Ed, pp. 104-110.

- Organ, R.M. 1964: Organ, R.M. - The alteration of ancient mineralized copper alloys in the museum atmosphere : its causes and prevention. *In: Primo convegno internazionale sui problemi della conservazione delle opere d'arte: il bronzo e i metalli antichi non ferrosi*. 5-12 ottobre 1964, Spolète., pp. 12.
- Organ, R.M. 1965: Organ, R.M. - The reclamation of the wholly-mineralized silver in the Ur lyre. *In: Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 126-144.
- Organ, R.M. 1970: Organ, R.M. - The conservation of bronze objects. *In: Art and technology A symposium on classical bronzes*, The Fogg Art Museum Harvard University. MIT Press, pp. 73-84.
- Organ, R.M. 1971: Organ, R.M. - The value of analyses of archaeological objects. *Archaeometry*, 13, (1), 1971, pp. 27-28.
- Organ, R.M. 1976: Organ, R.M. - The current status of the treatment of corroded metal artifacts. *In: Corrosion and metal artifacts : a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*, Gaithersburg, Maryland, 1977. National Bureau of Standards, 479, pp. 107-142.
- Organ, R.M. 1978: Organ, R.M. - Problems of the museum laboratory. *In: International symposium of the conservation and restoration of cultural property- Cultural property and analytical chemistry - 27-30 nov 1978*, Tokyo, 1979. National Research Institute of Cultural Properties, pp. 237-251.
- Organ, R.M. 1988: Organ, R.M. - Corrosion, use it or lose it ? *In: Archeometallurgia, Ricerche e prospettive. Atti del colloquio internazionale di archeometallurgia*, Bologna, 1992. editrice CLUEB, 1, pp. 423-437.
- Organ, R.M., Shorer, P. 1962: Organ, R.M., Shorer, P. - An improved method of consolidating fragile iron objects. *Museums Journal*, 62, 1962, pp. 109-113.
- Ouahman, R., Hunsinger, J.J., Rahoudadj, R., et al. 1997: Ouahman, R., Hunsinger, J.J., Rahoudadj, R., et al. - Application de la Microscopie Acoustique à l'Etude des Produits de Corrosion du Fer Archéologique. *In: International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, 25-28 sept 1995. James and James, pp. 50-54.
- Paï n, S., Bertholon, R., Lacoudre, N. 1991: Paï n, S., Bertholon, R., Lacoudre, N. - La déchloration des alliages cuivreux par électrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium. *Studies in Conservation*, 36, (1), 1991, pp. 33-43.
- Panseri, C., Leoni, M. 1963: Panseri, C., Leoni, M. - Advanced methods for the metallurgical examination of archaeological metal objects. *In: 1963. Butterworths*, pp. 101-103.
- Patoharju, O. 1975: Patoharju, O. - Conservation of cannon recovered from the blackish sea. *In: Conservation in Archaeology and the applied arts IIC Congress*, Stockholm. IIC, pp. 183-187.
- Pearson, C. 1972: Pearson, C. - The preservation of an iron cannon after 200 years under the sea. *Studies in Conservation*, 17, 1972, pp. 91-110.
- Pearson, C. 1981: Pearson, C. - Conservation of the underwater heritage. *In: Martin, C. dir. - Protection of the underwater heritage*. Paris, UNESCO, 1981, pp. 77-133.
- Pearson, C. 1987: Pearson, C. dir. - *Conservation of marine archaeological objects*. London, Butterworths, 1987, 297 p., Butterworths series in conservation and museology.
- Pernot, M. 1999a: Pernot, M. - Communication personnelle.
- Pernot, M. 1999b: Pernot, M. - La métallographie. *In: Meyer-Roudet, H. dir. - A la recherche du métal perdu. Nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*. Paris, Errance, 1999b, pp. 65-67.

- Philippon, J., Jeannette, D., Lefevre, R.-A. 1992: Philippon, J., Jeannette, D., Lefevre, R.-A. dir. - *La conservation de la pierre monumentale en France*. Paris, Presses du CNRS, 1992, 267 p., Conservation du Patrimoine.
- Plenderleith, H.J. 1952: Plenderleith, H.J. - The bull cup from Enkomi-Alasia : technical report. In: Schaeffer, C.F.A. dir. - *Enkomi-Alasia, Nouvelle mission en Chypre 1946-1950*. Paris, Librairie C.Klincksieck, 1952, pp. 381-389.
- Plenderleith, H.J. 1956: Plenderleith, H.J. - *The conservation of antiquities and works of art*. London, Oxford University Press, 1956, 374 p.
- Plenderleith, H.J. 1964: Plenderleith, H.J. - First aid in the field excavation of copper alloys. In: *Primo convegno internazionale sui problemi della conservazione delle opere d'arte: il bronzo e i metalli antichi non ferrosi. 5-12 ottobre 1964*, Spolète. ICCROM, pp. 13.
- Plenderleith, H.J. 1998: Plenderleith, H.J. - A history of conservation. *Studies in Conservation*, 43, (3), 1998, pp. 129-143.
- Plenderleith, H.J., Organ, R.M. 1953: Plenderleith, H.J., Organ, R.M. - The decay and conservation of museum object of tin. *Studies in Conservation*, I, (2), 1953, pp. 63-72.
- Plenderleith, H.J., Torraca, G. 1979: Plenderleith, H.J., Torraca, G. - The conservation of metals in the tropics. In: UNESCO dir. - *The conservation of cultural property*. Paris, UNESCO, 1979, pp. 237-251.
- Plenderleith, H.J., Werner, A.E.A. 1971: Plenderleith, H.J., Werner, A.E.A. - *The conservation of antiquities and works of art, Treatment, Repair, and Restoration*. London, Oxford University Press, 1971, 395 p., 1.
- Pourbaix, M. 1963: Pourbaix, M. - *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris, Gauthier-Villars, 1963, 639 p.
- Pourbaix, M. 1975: Pourbaix, M. - *Leçons en corrosion électrochimique*. Bruxelles, CEBELCOR, 1975, 367 p.
- Queixalos, I. 1986: Queixalos, I. - Etude de la corrosion d'une tête d'épingle enroulée en bronze, 70 p. (UFR d'Art et d'Archéologie, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 1986).
- Rama, J.P. 1988: Rama, J.P. - *Le bronze d'art et ses techniques*. s.l., Editions H. Vial, 1988, 376 p.
- Rapin, A. 1989: Rapin, A. - Le matériel métallique gaulois de La Bauve. In: Magnan, D. dir. - *Meaux Gallo-romain et La Bauve*. Meaux, Association meldoise d'archéologie, 1989, pp. 90-96.
- Rathgen, F. 1898: Rathgen, F. - Die Konservierung von Alterthumsfunden. In: dir. - *Handbücher der Königlichen Museen zu Berlin*. Berlin, W.Spemann, 1898, pp. 147.
- Rathgen, F. 1905: Rathgen, F. - *The preservation of antiquities, a handbook for curators*. Cambridge, Cambridge University Press, 1905, 176 p.
- Rathgen, F. 1915: Rathgen, F. - Die Konservierung von Alterthumsfunden, mit Berücksichtigung ethnographischen und kunstgewerblicher Sammlungsgegenstände. In: dir. - *Handbücher der Königlichen Museen zu Berlin*. Berlin, G.Reimer, 1915.
- Richter, E.-L., Schmidt-Ott, K. 1994: Richter, E.-L., Schmidt-Ott, K. - Zur Oberflächenbehandlung von Silber. In: Heinrich, P. dir. - *Metall-Restaurierung (Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie)*. München, Callwey, 1994, pp. 182-196.
- Rinuy, A., Schweizer, F. 1982: Rinuy, A., Schweizer, F. - Application of the alkaline sulphite treatment to archaeological iron : a comparative study of different desalination methods. In: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - *Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982.
- Robbiola, L. 1985: Robbiola, L. - Etude de la corrosion de bronzes archéologiques, 36, 40 annexes p. (Département de Métallurgie, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Paris, 1985).

- Robbiola, L. 1987a: Robbiola, L. - La corrosion de bronzes archéologiques, la maladie du bronze : un aperçu scientifique. In: *Journées sur la conservation restauration des biens culturels Recherches et techniques actuelles*, Paris, 15-16 octobre 1987. ARAAFU, pp. 9-13.
- Robbiola, L. 1987b: Robbiola, L. - Rationalisation de la description des surfaces altérées de métaux anciens en alliages cuivreux. Luc Robbiola, LRMF, sans n°.
- Robbiola, L. 1990: Robbiola, L. - Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'Âge du Bronze. Mécanismes de corrosion, 205 p. (Spécialité Métallurgie, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris, 1990).
- Robbiola, L. 1994a: Robbiola, L. - Basic structure of passive layers of Cu-Sn alloys applied to patinas of archaeological bronzes. In: *ICEM 13*, Paris, 17-22 July 1994., pp. 1261-1262.
- Robbiola, L. 1994b: Robbiola, L. - Histoire d'une hache à douille de l'Âge du Bronze ou une autre vision de la corrosion des bronzes archéologiques. *Conservation Restauration des Biens Culturels*, (6), 1994b, pp. 10-18.
- Robbiola, L. 1995: Robbiola, L. - Histoire d'une hache à douille de l'Âge du Bronze ou une autre vision de la corrosion des bronzes archéologiques. *Cahier Technique de Conservation-Restauration des biens culturels*, (1), 1995, pp. 27-38.
- Robbiola, L., Blengino, J.M., Fiaud, C. 1998a: Robbiola, L., Blengino, J.M., Fiaud, C. - Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*, 40, (12), 1998a, pp. 2083-2111.
- Robbiola, L., Fiaud, C. 1992: Robbiola, L., Fiaud, C. - Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion à la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques. *Revue d'Archéométrie*, 16, 1992, pp. 109-119.
- Robbiola, L., Fiaud, C. 1993: Robbiola, L., Fiaud, C. - Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys - influence of the selective dissolution of copper. In: *International Symposium on control of copper and copper alloys oxidation*, Rouen, 6-8 juin 1992. Editions de la Revue de Métallurgie, pp. 157-162.
- Robbiola, L., Fiaud, C., Harch, A. 1993a: Robbiola, L., Fiaud, C., Harch, A. - Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content in the alloy. In: *Modification of passive films*, Paris, 1994. The Institute of Materials, 12, pp. 150-154.
- Robbiola, L., Fiaud, C., Pennec, S. 1993b: Robbiola, L., Fiaud, C., Pennec, S. - New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation. In: *ICOM Committee for conservation 10th triennial meeting, 22-27 august 1993*, Washington DC. ICOM Committee for Conservation, 2, pp. 796-802.
- Robbiola, L., Hurtel, L.P. 1991: Robbiola, L., Hurtel, L.P. - Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air : caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, (décembre 1991), 1991, pp. 809-823.
- Robbiola, L., Hurtel, L.P. 1997: Robbiola, L., Hurtel, L.P. - Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze, the example of two roman half-length portraits. In: *Metal 95 International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, 25-28 sept 1995. James and James, pp. 109-117.
- Robbiola, L., Pereira, N., Thauray, K., et al. 1998b: Robbiola, L., Pereira, N., Thauray, K., et al. - Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution in nearly neutral pH conditions. In: *Metal 98 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 27-29 sept. 1998*, Draguignan-Figanières, 1998. James and James, pp. 136-144.
- Robbiola, L., Queixalos, I., Hurtel, L.-P., et al. 1988: Robbiola, L., Queixalos, I., Hurtel, L.-P., et al. - Etude de la corrosion de bronzes archéologiques du Fort-Harrouard : altération externe et mécanisme d'altération stratifiée. *Studies in Conservation*, 33, (4), 1988, pp. 205-215.

- Robert, P. 1988: Robert, P. - *Le Petit Robert. Dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française*. Paris, Dictionnaires Le Robert, 1988, 2171 p., 1.
- Ronchi, M. s.d.: Ronchi, M. - Guida al restauro archeologico di materiali metallici. Soprintendenza archeologia della Toscana, Centro di Restauro, (document tapuscrit diffusé avant 1982);,
- Rosenberg, G.A. 1917: Rosenberg, G.A. - *Antiquités en fer et en bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation*. Copenhague, Gyldendalske Boghandels Sortiment, 1917, 92 p.
- Rossetti, L. 2000: Rossetti, L. - Communication personnelle.
- Salin, E., France-Lanord, A. 1943: Salin, E., France-Lanord, A. - *Le fer à l'époque mérovingienne, étude technique et archéologique, Rhin et Orient*. Paris, Lib. orientaliste Paul Geuthner, 1943, 291 p., 2.
- Salin, E., France-Lanord, A. 1946: Salin, E., France-Lanord, A. - Traditions et art mérovingiens. *Gallia*, IV, 1946, pp. 199-289.
- Sana Ullah, M. 1934: Sana Ullah, M. - La conservation d'objets en cuivre détériorés par une ambiance saline. *Mouseion*, (25-26), 1934, pp. 213-215.
- Schuler 1879: Schuler. - *Polyt. Journal*, CCXXXII, 1879, pp. 333.
- Schweizer, F. 1978: Schweizer, F. - Age embrittlement of ancient silver - the discontinuous precipitation of copper. In: *Actes du Congrès du Comité de Conservation de l'ICOM*, Zagreb. ICOM, pp. 78/19/6.
- Schweizer, F. 1991: Schweizer, F. - Bronze objects from lake sites : from patina to "biography". In: *Ancient and historic metals conservation and scientific research*, Marina del Rey, 1994. Getty Conservation Institute, pp. 33-50.
- Schweizer, F. 1994: Schweizer, F. - Objets en bronze provenant de sites lacustres : de leur patine à leur biographie. In: Schweizer, F., Rinuy, A. dir. - *L'oeuvre d'art sous le regard des sciences*. Genève, Musée d'Art et d'Histoire - Editions Slatkine, 1994, pp. 143-157.
- Schweizer, F., Meyers, P. 1978: Schweizer, F., Meyers, P. - Structural changes in ancient silver alloys : the discontinuous precipitation of copper. In: *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, Zagreb. ICOM, pp. 78/23/5/1-78/23/5/16.
- Schweizer, F., Witschard, D. 1995: Schweizer, F., Witschard, D. - De l'argent dans tous ses états. In: *Restauration, Dé-restauration, Re-restauration*, Paris 5-7/10/1995. ARAAFU, pp. 203-212.
- Scott, A. 1921: Scott, A. - The cleaning and restoration of museum exhibits. In: dir. - *Report upon investigation conducted at the British Museum*. London, His Majesty's Stationery Office, 1921, pp. 1-13.
- Scott, A. 1923: Scott, A. - The cleaning and restoration of museum exhibits. In: Research, B.M.D.o.S.a.I. dir. - *Second Report upon investigation conducted at the British Museum*. London, His Majesty's Stationery Office, 1923, pp. iii-11.
- Scott, A. 1926: Scott, A. - *The cleaning and restoration of museum exhibits*. London, His Majesty's Stationery Office, 1926, iii-70 p., Third Report upon investigation conducted at the British Museum, Bulletin 5.
- Scott, B. 1989: Scott, B. - The retrieval of technological information from corrosion products on early wrought iron artefacts. In: *Evidence Preserved in Corrosion Products : New Fields in Artifact Studies*, Leeds, 1983. United Kingdom Institute for Conservation, pp. 8-14.
- Scott, D.A. 1980: Scott, D.A. - The conservation and analysis of some ancient copper alloy beads from Colombia. *Studies in Conservation*, 25, 1980, pp. 157-164.
- Scott, D.A. 1983a: Scott, D.A. - The deterioration of gold alloys and some aspects of their conservation. *Studies in Conservation*, 28, 1983a, pp. 194-203.

- Scott, D.A. 1983b: Scott, D.A. - A note on the dissolution of ancient gold alloys. *Archaeometry*, 25, (2), 1983b, pp. 214-216.
- Scott, D.A. 1985: Scott, D.A. - Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. *Studies in Conservation*, 30, (2), 1985, pp. 49-57.
- Scott, D.A. 1986: Scott, D.A. - Ancient metallic artifacts Metallography and microstructure. The Smithsonian Institution.,
- Scott, D.A. 1990: Scott, D.A. - Bronze disease : a review of some chemical problems and the role of relative humidity. *Journal of the American Institute for Conservation*, 29, 1990, pp. 193-206.
- Scott, D.A. 1991a: Scott, D.A. - *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Los Angeles, The J.Paul Getty Trust, 1991a, 156 p.
- Scott, D.A. 1991b: Scott, D.A. - Technical examination of some gold wire from pre-hispanic South America. *Studies in Conservation*, 36, (2), 1991b, pp. 65-75.
- Scott, D.A. 1994: Scott, D.A. - An examination of the patina and corrosion morphology of some Roman bronzes. *Journal of the American Institute for Conservation*, 33, 1994, pp. 1-23.
- Scott, D.A. 1996: Scott, D.A. - A note on the metallographic preparation of ancient lead. *Studies in Conservation*, 41, (1), 1996, pp. 60-62.
- Scott, D.A. 1997: Scott, D.A. - Copper compounds in metal and colorants : oxides and hydroxides. *Studies in Conservation*, 42, (2), 1997, pp. 93-100.
- Scott, D.A. 2000: Scott, D.A. - A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments. *Studies in Conservation*, 45, (1), 2000, pp. 39-53.
- Scott, D.A., Seeley, N.J. 1987: Scott, D.A., Seeley, N.J. - The washing of fragile iron artifacts. *Studies in Conservation*, 32, (2), 1987, pp. 73-76.
- Sease, C. 1987a: Sease, C. - *A conservation manual for the field archaeologist*. Los Angeles, Institute of Archaeology University of California, 1987a, 169 p., Archaeological research tools, 4.
- Sease, C. 1987b: Sease, C. - A roman horse trapper from Dura-Europos. In: *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts*, London. Summer School Press, pp. 179-184.
- Sease, C. 1994: Sease, C. - The cases of black fuzzies. In: *Exhibitions and conservation*, Edinburgh, 21-22 april 1994. SSCR, pp. 125-130.
- Sease, C. 1996: Sease, C. - A short history of archaeological conservation. In: *Archaeological Conservation and its Consequences*, 26-30 August 1996, Copenhagen, 1996. IIC, pp. 157-161.
- Seguy, E. 1936: Seguy, E. - *Code universel des couleurs*. Paris, Lechevalier, 1936p.
- Shreir, L.L. 1976: Shreir, L.L. dir. - *Corrosion*. London, Newnes-Butterworths, 1976, 1000 p., 1.
- Smith, C.S. 1965: Smith, C.S. - The interpretation of microstructures of metallic artifacts. In: *Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 20-52.
- Smith, C.S. 1976: Smith, C.S. - Some speculations on the corrosion of ancient metals. *Archaeometry*, 18, (fev.), 1976, pp. 114-116.
- Smith, K.G.V. 1986: Smith, K.G.V. - *A manual of forensic entomology*. London, Trustees of the British Museum, 1986, 205 p.
- Stambolov, T. 1968: Stambolov, T. - *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art, a preliminary survey*. Amsterdam, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, 1968, 196 p., CL Publication.

- Stambolov, T. 1978: Stambolov, T. - Corrosion inhibitors. In: *ICOM Committee for Conservation 5th triennial meeting*, Zagreb, 1978. ICOM, pp. 78/23/9/1-78/23/9/6.
- Stambolov, T. 1985: Stambolov, T. - *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art*. Amsterdam, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, 1985, 236 p., CL Publication.
- Stambolov, T., van Rheedeen, B. 1968: Stambolov, T., van Rheedeen, B. - Note on the removal of rust from old iron with thioglycolic acid. *Studies in Conservation*, 13, 1968, pp. 142-144.
- Starling, K. 1987: Starling, K. - The conservation of wet metal / organic composite archaeological artefacts at the Museum of London. In: *Conservation of wet wood and metal*, Perth, 1989. Western Australian Museum, pp. 215-222.
- Sutter, E.M.M., Millet, B., Fiaud, C., et al. 1995: Sutter, E.M.M., Millet, B., Fiaud, C., et al. - Some new photoelectrochemical insights in the corrosion-passivation of copper in aqueous chloride solution under open circuit conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386, 1995, pp. 101-109.
- Svenek, J. 1987: Svenek, J. - *Minéraux*. Paris, Librairie Gründ, 1987, 225 p.
- Taylor, R.J., MacLeod, I.D. 1985: Taylor, R.J., MacLeod, I.D. - Corrosion of bronzes on shipwrecks. *Corrosion*, 41, (2), 1985, pp. 100-104.
- Thompson, F.C., Chatterjee, A.K. 1952: Thompson, F.C., Chatterjee, A.K. - The age-embrittlement of silver coins. *Studies in Conservation*, 1, (4), 1952, pp. 115-125.
- Thomson, G. 1965: Thomson, G. - Topics in the conservation chemistry of surfaces. In: *Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 78-85.
- Turgoose, S. 1982a: Turgoose, S. - The nature of surviving iron objects. In: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - *Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982a, pp. 1-7.
- Turgoose, S. 1982b: Turgoose, S. - Post-excavation changes in iron antiquities. *Studies in Conservation*, 27, 1982b, pp. 97-101.
- Turgoose, S. 1985: Turgoose, S. - The corrosion of archaeological iron during burial and treatment. *Studies in Conservation*, 30, (1), 1985, pp. 13-18.
- Turgoose, S. 1989: Turgoose, S. - Corrosion and structure : modelling the preservation mechanisms. In: *Evidence Preserved in Corrosion Products : New Fields in Artifact Studies*, Leeds, 1983. United Kingdom Institute for Conservation, pp. 30-32.
- Turgoose, S. 1993: Turgoose, S. - Structure, composition and deterioration of unearthed iron objects. In: *Current problems in the conservation of metal antiquities: international symposium on the conservation and restoration of cultural property*, Tokyo, October 4-October 6, 1989. Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, pp. 35-52.
- Ulivi-Planta, G. 1934: Ulivi-Planta, G. - Une méthode de réintégration physique pour la restauration des objets en métal. *Mouseion*, 25-26, (I-II), 1934, pp. 186-196.
- Ullrich, D. 1985: Ullrich, D. - Zur Chemie und Mineralogie von Korrosionserscheinungen an Bronzen. In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, pp. 96-104.
- UTICA 2000: UTICA dir. - *La conservation-restauration en archéologie: objets composites, traces et prélèvements*. Paris, ARAAFU, 2000, 64 p., Cahier Technique, 5.
- Vergès-Belmin, V., Bromblet, P. 2000: Vergès-Belmin, V., Bromblet, P. - Surface modification of stone sculptures in cities and suitable cleaning methods. In: *SMT14 14th International Conference on Surface Modification Technologies*, Paris, 11-13 septembre 2000., pp. à paraître.
- Villenoisy 1896: Villenoisy. - *Revue Archéologique*, 28, 1896, pp. 67-202.

- Voss, D. 1888: Voss, D. - *Merkbuch Altertümer Ausgraben und Auszubewahren*. Berlin, Mittler and Sohn, 1888p.
- Wagner, D., Kropp, M., Abelskamp-Boos, K.A.N., et al. 1997: Wagner, D., Kropp, M., Abelskamp-Boos, K.A.N., et al. - Soil archive classification of european excavation sites in terms of impacts of conservability of archaeological heritage. Institut für Instandhaltung gGmbH, European Commission, Rapport de projet européen: EVV-CT94-0516,
- Watkins, S., Cameron, E. 1987: Watkins, S., Cameron, E. - An Iron Age warrior's grave from Guernesey : the excavation, conservation and interpretation of its contents. *In: Recent advances in the conservation and analysis of artifacts*, London. Summer School Press, pp. 51-57.
- Watkinson, D. 1983: Watkinson, D. - Degree of mineralization : its significance for the stability and treatment of excavated ironwork. *Studies in Conservation*, 28, 1983, pp. 85-90.
- Werner, A.E. 1965: Werner, A.E. - Two problems in the conservation of antiquities : corroded lead and brittle silver. *In: Application of science in examination of work of art*, Boston, 7-16 septembre 1965. Museum of Fine Arts, pp. 96-104.
- Western, A.C. 1972: Western, A.C. - The conservation of excavated iron objects. *Studies in Conservation*, 17, 1972, pp. 83-87.
- Whitfield, L. 1980: Whitfield, L. - The treatment of composite objects. *In: Conservation and Research*, Edinburgh. The Laboratories of the National Museum of Antiquities of Scotland, pp. 61-64.
- Zwicker, U., Oddy, W.A., La Niece, S. 1993: Zwicker, U., Oddy, W.A., La Niece, S. - Roman techniques of manufacturing silver-plated coins. *In: La Niece, S., Craddock, P. dir. - Metal plating and patination*. London, Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 223-246.

Index thématique

- adhérence 82, 101, 171, 181, 210, 237, 246, 248, 284, 290, 322
description 290
- agrégat cristallin 106, 236, 247, 248, 254, 258, 259, 260, 261, 263, 269, 283, 284, 309, 338
- aluminium 87, 91, 147, 155, 216, 225, 293, 310, 314, 315, 323
- amas
définition 257
- anglésite 103, 271
- antimoine 104, 171
- argent 11, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 44, 47, 51, 52, 53, 56, 57, 59, 65, 66, 69, 73, 78, 79, 89, 90, 91, 93, 96, 98, 105, 106, 108, 116, 117, 118, 124, 131, 134, 136, 138, 139, 141, 150, 171, 174, 185, 186, 210, 216, 225, 232, 268, 287, 296, 300, 303, 334, 343, 349
chlorure 31, 56, 57, 89, 98, 105, 106, 117, 131, 136, 141, 178, 181, 185, 343
sulfure 73, 74, 105, 106, 141, 180, 185
- argentite 105
- argenture 91, 116, 145, 179, 250, 338
- arrondi
description 279
- arsenic 155, 171, 184
- atacamite 37, 76, 85, 115, 251, 265, 269
- azurite 19, 24, 62, 85, 115, 265, 274
- bois 9, 21, 36, 55, 57, 69, 138, 238, 252, 253, 254, 265, 282, 335, 338, 349, 351
- brochantite 234, 265
- bromyrite 117
- bronze 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 44, 46, 47, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 74, 75, 76, 77, 78, 81, 82, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 95, 97, 102, 103, 106, 115, 122, 132, 134, 135, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 151, 155, 156, 157, 158, 161, 164, 165, 166, 167, 171, 172, 178, 179, 182, 184, 188, 204, 205, 206, 209, 210, 211, 212, 217, 230, 237, 238, 239, 241, 242, 250, 256, 259, 266, 267, 268, 269, 273, 287, 288, 289, 293, 294, 296, 320, 322, 324, 333, 338, 344, 347, 348, 349
- calcite 36, 76, 102, 103, 110, 261, 276, 331, 332
- calcium 87, 105, 144, 145, 155, 186, 248, 249, 274, 310, 314, 323, 330, 331, 333
carbonate 56, 72, 87, 100, 101, 102, 105, 186, 187, 247, 275, 276, 323, 330, 331, 332, 333
- cassitérite 38, 115, 184, 274
- cassure
description 284
- chalconatronite 36, 54, 76
- chalcosite 76
- clivage 28, 39, 55, 61, 62, 70, 71, 73, 77, 87, 105, 133, 134, 173, 181, 236, 269, 270, 283, 284, 316, 317, 318, 322, 347
description 283
- cohésion 73, 74, 76, 89, 104, 105, 124, 138, 180, 188, 229, 237, 242, 246, 254, 257, 264, 269, 279, 281, 282, 283, 284, 290, 318, 347
description 248, 282
- compacité 18, 89, 111, 180, 254, 323, 339
description 281
- composition chimique 208, 259, 274, 348
- constat d'état 188, 195, 226, 227, 234
- corrosion
corrosion intergranulaire 106, 143, 150, 157, 231, 233, 250, 258, 291, 294, 295
corrosion par piqûre 148, 227, 232, 295
corrosion sélective 31, 32, 44, 45, 51, 65, 93, 96, 109, 118, 227, 295
définition 45
extension 127, 128, 137, 230, 231, 232, 303
faciès de corrosion 109, 151, 173, 226, 227, 228, 229, 230, 232, 233, 234, 236, 237, 242, 244, 250, 254, 259, 260, 261, 262, 264, 269, 276, 283, 290, 296, 303, 304, 316, 318, 322, 347
hétérogénéité 31, 58, 68, 232, 233, 235, 304
homogénéité 132, 232, 233, 235, 290, 318
mécanisme 19, 26, 33, 39, 62, 99, 104, 113, 117, 129, 137, 148, 151, 157, 177, 226, 227, 228, 230, 232, 243, 244, 257, 294, 296, 316, 324, 329, 334, 337, 340, 343, 346, 348, 349
mécanisme de base 161, 237
mécanisme de régulation 158, 162, 163
mécanisme de vieillissement 163, 289
pénétration 230, 231, 233, 234, 303, 331, 347
structure de corrosion 9, 19, 20, 23, 31, 33, 36, 44, 45, 46, 54, 55, 56, 59, 61, 73, 74, 90, 91, 92, 93, 100, 101, 102, 123, 124, 125, 126, 133, 134, 138, 140, 143, 144, 145, 152, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 162, 163, 164, 168, 170, 171, 173, 174, 175, 182, 185, 192, 203, 204, 206, 207, 209, 211, 213, 216, 217, 219, 220, 228, 229, 230, 231, 235, 237, 241, 242, 243, 244, 250, 251, 252, 253, 254, 258, 259, 260, 264, 268, 281, 283, 285, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 309, 319, 320, 322, 323, 324, 325, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 347, 351
type de corrosion 125, 149, 151, 158, 160, 228, 230, 295, 296, 319, 320, 321, 325, 330, 334, 344
- couche

- ul style="list-style-type: none; padding-left: 0;">
- définition..... 257
- couleur
 - description..... 273
- covellite 102
- cratère
 - définition..... 257
- cratère de corrosion..... 57, 127, 129, 157, 173, 293
- cristaux
 - description..... 263
- cuir 21, 36, 69, 87, 94, 138, 238, 252, 253, 335, 336
- cuivrage 111, 181, 250, 338
- cuivre 11, 17, 18, 21, 22, 23, 25, 26, 28, 30, 31, 34, 36, 37, 38, 41, 44, 45, 46, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 59, 60, 62, 65, 68, 69, 73, 74, 76, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 93, 95, 96, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 108, 113, 114, 115, 116, 117, 123, 131, 133, 134, 137, 138, 141, 143, 144, 145, 146, 148, 149, 150, 152, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 169, 170, 172, 179, 181, 184, 185, 199, 206, 210, 211, 216, 232, 234, 242, 243, 252, 263, 265, 271, 274, 275, 281, 295, 296, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 310, 311, 313, 314, 315, 318, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 329, 330, 334, 336, 338, 343, 344
 - carbonate 18, 74, 83, 85, 88
 - chlorure 31, 32, 37, 52, 61, 147, 157, 281
 - hydroxychlorure..... 147
- cuprite 23, 25, 37, 38, 39, 51, 52, 54, 55, 56, 60, 61, 62, 70, 71, 74, 75, 76, 82, 84, 85, 87, 89, 90, 101, 102, 103, 105, 115, 116, 117, 123, 141, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 160, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 178, 179, 180, 181, 182, 184, 220, 251, 259, 260, 262, 263, 267, 271, 309, 318, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 347
- damas 124
- damasquinure 47, 49, 119, 122, 124, 131, 132, 210, 218, 219, 275, 338
- décapage 22, 28, 30, 33, 46, 48, 49, 58, 59, 79, 99, 102, 107, 232
- densité 47, 49, 89, 110, 111, 131, 132, 138, 160, 234, 249, 254, 260, 274, 275, 277, 284, 285, 304, 338, 339
 - densité de l'objet..... 131, 234
- diffraction X 76, 127, 134, 139, 145, 155, 173, 183, 189, 276, 311, 347
- dorure 28, 33, 35, 46, 89, 90, 116, 135, 145, 149, 150, 178, 179, 203, 204, 250, 333, 338
- dureté
 - description..... 248, 282
- éclat 17, 18, 29, 70, 76, 82, 83, 90, 121, 136, 151, 154, 155, 178, 182, 183, 216, 217, 232, 254, 270, 271, 272, 284, 300, 309, 338
 - description..... 271
- élément stratigraphique
 - définition..... 239
- éléments grossiers
 - description..... 278
- grains de sable 42, 75, 76, 77, 109, 110, 111, 122, 123, 126, 129, 144, 186, 201, 220, 245, 273, 275, 278, 323, 340, 344
- émail 18, 53, 69, 76, 116, 119, 122, 131, 178, 210, 252, 335
- épiderme 15, 22, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 53, 55, 57, 78, 79, 81, 82, 98, 99, 119, 120, 177, 180, 212, 213, 215
- épitaxie 56, 141, 175, 338, 347
- érosion 45, 46, 94, 101, 121, 123, 329
- étain 11, 18, 22, 28, 33, 38, 46, 58, 69, 71, 76, 79, 83, 87, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 103, 104, 105, 113, 114, 123, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 152, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 169, 171, 172, 173, 184, 186, 210, 211, 217, 225, 232, 250, 262, 274, 287, 310, 312, 313, 314, 315, 319, 321, 322, 326, 327, 343, 344, 349
 - oxyde 54, 61, 83, 85, 88, 90, 93, 102, 114, 122, 144, 145, 146, 147, 169, 170, 184, 273
- étamage 91, 111, 114, 116, 119, 122, 179, 181, 210, 211, 250, 338, 339
 - pseudo-étamage..... 182, 232
- état de création 204, 206
- état de découverte 204, 206, 207, 216, 219, 299, 300, 339, 345
- état d'origine 29, 168, 189, 205, 206, 215, 216, 300, 337
- état présent 207
- eutectique..... 210
- eutectoïde 146, 148, 149, 259
- fer 11, 19, 20, 21, 22, 23, 28, 29, 30, 33, 34, 37, 39, 41, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 56, 57, 58, 59, 64, 66, 67, 71, 72, 73, 74, 76, 79, 80, 84, 87, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 107, 109, 110, 111, 112, 113, 117, 119, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 145, 149, 155, 164, 171, 172, 173, 174, 178, 180, 181, 183, 184, 190, 191, 192, 206, 218, 219, 230, 232, 234, 243, 244, 245, 251, 254, 256, 260, 266, 269, 273, 274, 275, 276, 279, 283, 286, 288, 289, 292, 295, 296, 310, 312, 313, 319, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 344, 345, 346, 347, 348, 349
- fonte 11, 73, 74, 76, 99, 100, 109, 112, 122, 123, 171, 181, 187, 260, 279, 296, 332, 338, 346, 347, 349
 - hydroxyde 128, 129, 269, 271, 274, 345
 - oxyde 23, 49, 102, 105, 123, 128, 181, 279, 333
 - sulfure 72
- filiforme (strate)
 - définition 257
- fissuration
 - description 286
- fluorescence aux ultra-violets 274
- fluorescence X..... 189, 276, 302
- forme d'origine 22, 23, 27, 31, 33, 34, 35, 38, 39, 51, 54, 55, 57, 64, 65, 66, 67, 73, 74, 93, 94, 95, 96,

- 100, 103, 104, 106, 107, 108, 109, 139, 142,
168, 178, 206, 216, 217, 218, 219, 223, 351
- fossilisation 36, 38, 100, 108, 178, 324, 332
- galène 103, 261, 262, 270, 284
- gangue 21, 43, 45, 73, 121, 123, 125, 130, 186, 187,
263
- goethite 127, 128, 129, 139, 164, 173, 174, 183, 259,
271, 276, 345, 346, 347
- gouttelette
définition 257
- granulométrie 246, 272
- graphite 73, 74, 100, 109, 183, 259, 338, 346, 347
- graphitisation 95, 183
- gravure 36, 83, 119, 122, 127, 179, 209, 212
- hématite 87, 109, 127, 138, 183, 265, 266, 267, 271,
281, 345
- hydrocerussite 113
- hydroromarchite 104, 114
- Investigative cleaning 107, 108
- laiton 132, 163, 218, 262
- laurionite 103
- leadhillite 113
- lépidocrocite 110, 128, 129, 139, 183, 276
- Liesegang (phénomène de) 143, 145
- limonite 110, 267, 268, 271, 276
- maghémite 173, 174
- magnétite 19, 39, 47, 49, 72, 79, 93, 98, 101, 109, 110,
123, 126, 127, 128, 129, 133, 138, 139, 164,
173, 174, 179, 181, 183, 192, 261, 270, 271,
276, 279, 344, 345, 346, 347, 348, 349
- malachite 24, 39, 51, 62, 70, 74, 75, 85, 90, 143, 144,
145, 146, 147, 148, 149, 163, 166, 167, 254,
258, 259, 262, 264, 266, 267, 268, 271, 284
- marqueur complexe 221, 346, 347
- marqueur correspondant 220, 221, 222, 325, 330, 333,
348
- marqueur inférieur 220, 221, 222, 324, 325, 333, 334,
335, 336, 337, 338, 343, 344, 345, 349
- marqueur supérieur 220, 221, 222, 324, 325, 329, 330,
331, 332, 335, 340, 341, 343
- massicot 113
- métaux alcalino-terreux 100
- métaux alcalins 100, 113
- microstructure de bandes alternées 259, 291
- microstructure de strate
définition 258
- microstructure dendritique pseudomorphe 260
- microstructure granulaire pseudomorphe 260
- nantokite 37, 74, 75, 105, 263, 283
- nettoyage 9, 11, 15, 16, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27,
28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 38, 39, 40, 43, 44,
45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 55, 57, 58, 59, 62,
63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 74, 75, 77,
78, 79, 80, 82, 83, 84, 86, 88, 90, 91, 94, 95,
96, 97, 99, 102, 104, 107, 108, 112, 115, 118,
123, 125, 126, 129, 131, 132, 133, 134, 135,
137, 138, 139, 143, 164, 168, 188, 189, 190,
191, 201, 206, 219, 225, 280, 287, 301, 307,
310, 322, 344, 345, 348, 351
- nickel 88, 101, 155, 171, 279
- niveau originel 121, 123, 125, 126
- nodule
définition 257
- noyau métallique 19, 21, 26, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35,
37, 45, 48, 55, 59, 72, 78, 82, 90, 93, 94, 95,
97, 101, 105, 112, 128, 131, 133, 136, 174,
177, 213, 225, 228, 230, 231, 233, 234, 236,
242, 243, 244, 249, 250, 251, 279, 286, 290,
291, 292, 293, 303, 334
définition 238, 249
- or 9, 10, 11, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 28,
30, 31, 33, 34, 36, 38, 39, 42, 43, 48, 53, 54,
59, 60, 64, 69, 73, 74, 79, 89, 92, 95, 100, 102,
104, 105, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 114,
115, 116, 117, 118, 124, 132, 133, 134, 139,
143, 149, 150, 151, 155, 168, 169, 171, 179,
186, 203, 205, 225, 231, 232, 235, 238, 240,
250, 252, 255, 257, 261, 271, 277, 280, 288,
300, 333
- paratacamite 54, 102, 115, 263
- patine 11, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 33,
34, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47,
50, 53, 60, 62, 65, 66, 69, 71, 76, 77, 78, 79,
81, 82, 83, 85, 86, 87, 91, 92, 95, 96, 97, 98,
102, 114, 119, 122, 125, 131, 140, 141, 142,
143, 146, 147, 148, 149, 151, 152, 154, 155,
157, 169, 171, 172, 173, 177, 178, 180, 182,
184, 189, 201, 211, 212, 234, 242, 269, 273
patine artificielle 24, 76, 86, 97, 119, 122, 201, 211
- peau 15, 22, 42, 43, 61, 76, 82, 133, 212, 213, 215,
300, 335, 336
- période d'abandon 204, 205, 312, 333
- période de création 204, 215, 300
- période d'utilisation 81, 215, 300
- période post-découverte 204, 205, 206, 216
- phase de réparation 201
- phase d'enfouissement 205
- phase d'utilisation 154, 201, 204
- phosgenite 113
- phosphore 100, 147, 155, 310
- placage 28, 33, 61, 93, 116, 119, 122, 181, 250, 338
- plattnerite 113
- porosité
description 281
- profil d'interface
description 288
- pseudomorphe 56, 59, 108, 109, 138, 140, 173, 220,
237, 240, 253, 258, 259, 260, 291, 323, 333,
338
- Pseudomorphic replacement 108
- pupe de mouche 253, 337
- pustule 75, 146, 147, 148, 149, 158, 159, 160, 243,
256, 257, 258, 290, 293, 296, 344
définition 257
- pyrrhite 110
- radiographie X 11, 34, 41, 44, 48, 49, 72, 93, 107, 111,
122, 131, 133, 138, 180, 181, 225, 231, 236,
249, 274, 275, 338, 339, 340
- replacement process 100, 142
- RMV 145, 166, 259, 260

- ul style="list-style-type: none; padding-left: 0;">
- romarchite 54, 114
- rugosité 18, 21, 51, 169, 212, 216, 269, 271, 287, 288, 300, 317, 344, 348
 - évaluation tactile 288
- silice 36, 74, 110
- silicium 76, 87, 147, 155, 158, 159, 164, 310, 313, 314, 319, 323
- souffre 76, 100, 101, 106, 155, 164, 172, 173, 269, 310
- spectrométrie IR 164
- sphéricité
 - description 279
- strate
 - définition 235
- strate CP
 - composition 275
- strate CP type produits de corrosion
 - définition 242
- strate M type métal
 - définition 238, 249
- strate majeure 235, 237, 240, 241
- strate mineure 235, 236, 241, 244, 312, 316, 319
- strate S type sédiments
 - définition 238, 245
- stripping 28, 30, 58, 59, 73, 90, 102, 107, 189
- sulfure 72, 73, 74, 76, 84, 89, 90, 102, 103, 104, 105, 106, 110, 113, 141, 169, 180, 185, 209, 242
- surface
 - codification 242
- surface à l'abandon 154, 155, 157, 162, 165, 177, 214, 215
- surface ancienne 81, 82, 86, 88, 213
- surface antique 80, 213
- surface d'origine
 - définition 216
 - déplacement de la limite de la surface d'origine 36, 39, 52, 82, 93, 116, 121, 123, 125, 128, 135, 165, 182, 201, 207, 218, 219, 223, 2
 - indicateur de déplacement de la limite de la surface d'origine (IDL) 223
 - limite 9, 10, 11, 12, 24, 25, 39, 118, 151, 188, 191, 192, 195, 199, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 225, 241, 299, 301, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 329, 330, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 351
 - position de la limite de la surface d'origine 81, 82, 92, 199, 219, 223, 343, 351
 - profil d'origine 217
 - soulèvement de la limite de la surface d'origine 22, 41, 46, 56, 78, 79, 80, 87, 105, 116, 120, 125, 128, 150, 173, 256, 287, 342, 343
- surface géométrique 177, 207, 208, 217, 240
- surface originelle 10, 15, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 138, 139, 152, 153, 154, 155, 159, 164, 165, 177, 180, 184, 207, 214, 215, 216, 319
- surface physique 208, 210
- surface présente 212, 213, 216, 217, 218, 230, 231, 232, 233, 237, 241, 242, 243, 267, 317, 333, 334
- surface primitive 15, 22, 38, 41, 42, 43, 44, 46, 47, 48, 50, 51, 139, 177
- ténorite 76, 82, 87, 89, 102, 145, 182, 260
- textile 87, 119
- texture 30, 95, 122, 124, 132, 134, 155, 182, 246, 254, 264, 278, 279, 280, 315, 340, 347
- trace de fabrication 59, 70, 76, 82, 129, 137, 155, 178, 179, 348, 349
- transition entre strates
 - description 289
- veine
 - définition 257
- verrue 19, 256
- vivianite 79, 183
- voile
 - définition 257
- zinc 20, 23, 79, 88, 91, 103, 164, 184

Index des noms propres

- Alexandrie, Egypte* 330, 347
Ali Kosh, Iran..... 51
Amman, Jordanie 299, 301, 302, 304
Amsterdam..... 94
Aoki, Shigeo..... 94
Appelgreen, H...... 20
Ashmolean Museum, Oxford..... 30, 64
ASTM 288, 342
Athènes, Grèce 40, 138
Austin, USA 72
Baker, H.W...... 299, 300, 315
Bassett, J...... 165, 168, 169, 182, 184
Batavia (épave du) 100, 268, 296, 332, 333, 346
Bauer, Wilhelm P...... 136
Beaudoin, Anne 150, 164, 165, 183
Berducou, Marie-Claude..... 15, 99, 118, 138, 226
Bergeron, André 139
Berlin, Allemagne 17, 20, 87
Berthelot, Marcelin 17
Bertholon, Régis 16, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 143, 152, 154, 158, 165, 177, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 186, 187, 205, 207, 216, 218, 226, 241, 248, 251, 254, 269, 274, 299, 301, 306, 313, 315, 319, 323, 324, 334, 344
Bibracte, France 206
Black, Jim..... 140
Blackshaw, S.M...... 94, 111, 173, 186
Blanot, France..... 209
Blell 20
Born, Hermann 68, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 168, 178, 179, 180, 181, 182, 217, 243, 296
Brachert, Thomas.. 77, 78, 79, 80, 179, 180, 182, 183
Brandi, Cesare 43
British Museum, Londres.. 23, 24, 30, 52, 89, 92, 93
Bucy-le-Long, France..... 348
Budapest, Hongrie..... 88
Caley, Earl C...... 40
Canberra, Australie..... 99
Carnuntum, Canabae..... 132
Champion, B.C...... 30, 35, 36
Charalambous, D...... 89, 90, 178
Chase, W. Thomas 145, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 177, 180, 182, 184, 192, 207, 220, 237, 239, 266, 272, 296
Chigago, USA 139
Cialdea, Umberto..... 24, 26, 27
Clermont-Viscourt, Belgique 345
Colombie 145, 149
Compiègne, France 16, 120
Copenhague, Danemark..... 21
Coppergate, York..... 132, 133, 134
Corfield, M...... 93, 181
Cronyn, Jane 15, 99, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 130, 143, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 185, 186, 187, 290
Cushing, D. 189
Dachour 17
Degrigny, Christian..... 175
Derion, Brigitte 139, 140
Dorigo, Anne 150, 163, 179, 184
Dorset, Royaume-Uni..... 55, 90
Dowman, Elisabeth A...... 64, 178
Durham, Royaume-Uni 107
Dussère, Florence 138
Eckmann, Christian 136
École Biblique et Archéologique Française, Jerusalem..... 299
Eichhorn, Peter 15, 67, 68, 69, 70, 71, 75, 80, 168, 177, 178, 180, 181, 182, 187, 190
Eldridge, Charles H. 23, 24, 25, 26, 28, 177, 179, 180, 182, 184, 185, 189
Elmer, Jörg T. 136
English Heritage, Royaume-Uni..... 173
Épernay, France 16
Evans, Ulick R...... 189
Fellenberg (von)..... 17, 18
Fendel, Heinrich 10, 72, 134, 135, 136, 181
Filippakis, S...... 138
Fink, Colin G. 23, 24, 25, 26, 27, 28, 42, 44, 177, 179, 180, 182, 184, 185, 189
Fitzwilliam Museum..... 30
Florence, Italie 65, 74
Formigli, Eduardo 74, 75, 76, 77, 85, 150, 168, 178, 179, 182, 184, 186, 256, 296
Forrières, Claude 99
Fort-Harrouard, France 154, 158, 159, 293, 296
France-Lanord, Albert 9, 15, 16, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 53, 58, 66, 67, 96, 120, 121, 177, 179, 180, 183, 185, 186, 190, 213, 338
Freer Gallery of Art, Washington DC ... 36, 37, 165
Freteval, France 243, 335, 345
Genève, Suisse 171
Gettens, Rutherford J. 15, 18, 36, 37, 38, 39, 51, 53, 62, 90, 165, 167, 168, 177, 181, 184, 189, 191, 212, 256, 296, 349
Getty Conservation Institute, USA 140, 146
Gilberg, M...... 17, 20
Gordion, Turquie..... 37
Gournay-sur-Aronde, France..... 206, 337, 345
Guernesey, Royaume-Uni..... 139
Guislanzoni, Ettore 27, 29
Hamilton, Donny Leon 15, 72, 73, 74, 178, 180, 181, 183, 185, 186, 187, 225
Hartogs, UK..... 33
Hauterives, Suisse 205
Heinrich, Peter..... 134, 136
Herold, Karl..... 131, 132
Hisdeshheim, Allemagne 136
ICCROM, Rome 15, 30, 140
IRRAP, Compiègne..... 16, 120, 285, 286
Jaeschke, R. et H. 16, 205

- Janaway, R. 253, 336
 Jaro, Marta 80, 88, 89, 182
Jarville, France 16
 Jedrzejska, Hanna 15, 59, 60, 61, 62, 63, 73, 95, 143,
 177, 178, 179, 181, 182, 184, 189, 252, 348
Jerash, Jordanie 126, 133, 339
Jericho, Palestine 54, 55, 322
 Knight, Barry 127, 173, 174, 286
 Krefting 20, 26
 Krieger, H.W. 30
La Bauve, France 201
La Mailleraye, France 335
Laboratoire EDF-Valectra, Saint-Denis . 299, 303
 Landolt, E. 127, 227, 295
 Langlet-Marzloff, Véronique 139
 Leoni, Massimo 65, 67
Londres, Royaume-Uni 23, 52, 92, 140, 173
Louxor, Egypte 27
 Lucas, Alfred 27, 28, 41, 177, 179, 181
 Lucey, V.F. 148
Luristan 41, 47
 MacLeod, Ian Donald 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105,
 106, 107, 180, 181, 184, 185, 186, 187, 237,
 256, 262, 265, 268, 280, 295, 296, 332, 333,
 346
Manchester, Royaume-Uni 299, 300, 301
 Marabelli, Maurizio 137
 Marijnissen, R.H. 28, 29
Marquis de Cai, Chine (tombe du) 169
 Meeks, Nigel D. 89, 90, 91, 92, 159, 179, 210, 211, 217,
 256, 287
Metropolitan Museum of Art 24
 Meyer-Roudet, Hélène 138, 181
 Milik, J.T. 300
Minerve (statue de) 203, 204, 333
 Mourey, William 15, 96, 97, 98, 99, 183, 277
*Musée Archéologique du Val d'Oise, Guiry-en-
 Vexin* 138
*Musée des Antiquités Nationales, Saint-Germain-
 en-Laye* 16, 35
Musée du Caire, Egypte 27
Nancy, France 16
Nantes, France 175
Narino District, Colombie 145
Neuchâtel (Suisse) 171, 205, 296, 351
 Norman, Mark 21, 29, 30
 North, Neil A. 99, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 107,
 186, 296, 331, 332, 346
Nuzi, Irak 37, 167, 296
 Oddy, William Andrew 30, 89, 90, 91, 93, 159, 178,
 179, 203, 204, 301
 Organ, Robert M. 30, 32, 33, 43, 52, 53, 54, 55, 56, 57,
 58, 59, 65, 66, 68, 73, 74, 93, 96, 109, 111,
 134, 140, 143, 145, 177, 178, 179, 181, 182,
 184, 185, 186, 187, 192, 243, 296, 322, 331,
 338, 343, 347, 351
 Ouahman, Rabia 129, 347
Oxford, Royaume-Uni 30, 64
 Patoharju, O. 72, 74
Patriote (épave du) 330, 347
 Pearson, Colin 15, 99, 101, 178, 183, 185, 187, 226, 329,
 331, 332, 342, 343
 Pernot, Michel 138, 209, 337
Petra, Jordanie 344
Petrie Museum 16
 Petrie, Sir W.F. 16, 21
 Plenderleith, Harold J. 15, 23, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 39,
 46, 50, 52, 59, 64, 65, 68, 256
 Pliska, Patrick 120, 139
Ploumanach, France 209
 Pourbaix, Marcel 52, 129, 191
Québec 139
Qumrân 158, 165, 199, 299, 301, 302, 303, 304, 305,
 306, 309, 315, 316, 319, 320, 321, 322, 323,
 324, 325, 326, 327, 338, 343
Rapid (épave du) 104, 106
 Rapin, André 99, 201, 337
 Rathgen, Friedrich 15, 17, 18, 19, 20, 26, 177, 191
 Relier, Caroline 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125,
 126, 129, 130, 143, 152, 154, 177, 179, 180,
 181, 182, 183, 184, 186, 187, 195, 205, 207,
 216, 226, 241
 Rémillard, France 139
 Rhoasopoulos, D.A. 26
Riace, Italie 74, 75, 76, 77, 78, 80, 86, 178, 179, 182,
 186, 296
 Richter, Ernst-Ludwig 136
 Robbiola, Luc 62, 121, 150, 151, 152, 153, 154, 155,
 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164,
 165, 168, 169, 177, 179, 182, 184, 185, 192,
 214, 230, 237, 243, 246, 247, 256, 269, 271,
 275, 281, 289, 290, 291, 292, 296, 306, 310,
 316, 320, 323, 324, 330, 344, 349
 Robinson, Edward 24
 Rocchi, F. 26, 27
Roman Bath Museum 204
 Ronchi, Mirian 65, 66, 67, 185, 186, 187, 190
 Rosenberg, G.A. 15, 21, 22, 26, 42, 43, 50, 68, 95, 107,
 177, 184, 185, 186, 187, 188, 241, 349
Royal Ontario Museum 52
 Saint-Denis, France 218, 248, 254, 299, 338, 339
Saint-Germain-en-Laye, France 35
 Salin, Edouard 41, 46, 47, 48, 51, 180
 Schmidt-Ott, Katharina 136
 Schuler 18
 Schweizer, François 171, 172, 173, 205, 206, 351
 Scott, Alexander 23, 30, 54, 143, 148, 149, 150
 Scott, B. 173, 174, 175, 251
 Scott, David A. 121, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146,
 147, 148, 149, 150, 192, 256, 258, 259, 290,
 296, 344
 Sease, Catherine 139
Sierra Nevada de Santa Marta, Colombie 149
Slava Rossi (épave de la) 334
 Smith, Cyril Stanley 51, 52, 56, 73, 111, 124, 188, 192
Smithsonian Institution, Washington DC 52, 140,
 165
St Ninian, UK 32
 Stambolov, Todor 15, 68, 94, 95, 96, 98, 178, 183, 184,
 185, 187, 340, 341, 342

<i>Syrius (épave du HMS-)</i>	101
Thouvenin, Aimé	16
<i>Titanic (épave du)</i>	103
<i>Togati (Collection)</i>	146, 147, 148, 293, 296, 344
<i>Tokyo, Japon</i>	94
Toracca, Giorgio	34
<i>Toutânkhamon, Egypte (tombe de)</i>	206
Turgoose, Stephen	92, 93, 183, 184
Ulivi-Planta, Giulio	27, 50
Ullrich, Dieter	80, 87, 88, 184
UNESCO	30
<i>Université Paris 1</i>	118, 150
<i>Ur, Chaldée</i>	31, 32, 57, 134, 296
<i>Varsovie</i>	59
Vernon, W.H.J.	62
<i>Vienne, Autriche</i>	131
<i>Vienne, France</i>	139
Villenoisy,	18
Volfovsky, Claude	138
Voss, Dr.	17
<i>Washington DC</i>	36, 52, 165
Watkins, Sarah	139, 183
Werner, Anthony	30, 31, 32, 33, 34, 35, 58, 65, 178, 206, 256
Western, A.C.	64, 65
<i>Württembergisches Landesmuseum, Stuttgart</i> ..	67
<i>York, Royaume Uni</i>	132
<i>Zurich, Suisse</i>	77

Table des matières

Remerciements.....	3
Sommaire.....	5
Listes des annexes et matériel d'accompagnement.....	7
Introduction.....	9

Partie I Apparition et évolution du concept de surface d'origine - Bilan bibliographique et histoire de la restauration 13

Introduction de la première partie. Méthodologie de la recherche bibliographique.....	15
--	----

Chapitre 1 Les débuts de la conservation-restauration en archéologie (jusque vers 1950) : l'émergence de la surface d'origine.....	17
1. 1 Les pionniers de la conservation en archéologie	17
1.1.a F.Rathgen (vers 1900)	17
1.1.b G.A.Rosenberg (1917).....	21
1.1.c A.Scott (1923-1926)	23
1.1.d C.G.Fink et C.H.Eldrige (1925), U.Cialdea (1931).....	24
1.1.e A.Lucas (1924-1932), E.Guislanzoni (1931)	27
1.1.f H.J.Plenderleith et A.Werner (1956-1962), B.C.Champion (1931).....	30
Argent	31
Bronze.....	32
Plomb et étain	33
Fer	33
Description de la corrosion	34
1. 2 Un intérêt nouveau pour la corrosion des métaux anciens	36
1.2.a R.J.Gettens (1932-1971).....	36
1.2.b E.R.Caley (1930-1965).....	40
Chapitre 2 Le développement de la conservation-restauration (vers 1950 - vers 1985) : la conceptualisation de la surface d'origine	41
2. 1 A la découverte des produits de corrosion	41
2.1.a A.France-Lanord (1942-1990).....	41
2.1.b C.S.Smith (1965-1976).....	51
2.1.c R.M.Organ (1953-1988)	52
Bronze.....	54
Argent	56
Fer	57
Plomb et étain	58
La notion de nettoyage.....	58
2.1.d H.Jedrzejewska (1961-1990).....	59
2.1.e E.A.Dowman (1970), A.C.Western (1972).....	64
E.A.Dowman.....	64
A.C.Western	64
2.1.f M.Ronchi (avant 1982) M.Leoni (1984).....	65
M.Ronchi	65
M.Leoni.....	67
2.1.g P.Eichhorn (1975-1985)	67
2.1.h D.L.Hamilton (1976), O.Patoharju (1975).....	72
D.L.Hamilton.....	72
O.Patoharju	74
2.1.i E.Formigli (1973-1993).....	74

2.1.j T.Brachert (1985).....	77
2.1.k H.Born (1985-1993), D.Ullrich, M.Jaro (1985).....	80
D.Ullrich	87
M.Jaro	88
2.1.l W. A.Oddy, N.Meeks (1975-1993)	89
2.1.m S.Turgoose (1982-1993)	92
M.Corfield	93
S.M.Blackshaw.....	94
S.Aoki.....	94
2.2 Un certain scepticisme envers la surface d'origine.....	94
2.2.a T.Stambolov (1985).....	94
2.2.b W.Mourey (1987)	96
 Chapitre 3 Une recherche spécifique à la conservation-restauration (depuis 1985) : la définition de la surface d'origine.....	99
3.1 La généralisation du concept de surface d'origine.....	99
3.1.a North, Mac Leod, Pearson (1972-1999)	99
Fonte de fer.....	99
Fer forgé.....	100
Cuivre	101
Plomb	103
Étain.....	104
Argent	105
3.1.b J.M.Cronyn (1980-1990).....	107
3.1.c R.Bertholon, C.Relier (1987-2000).....	118
3.1.d K.Herold (1990).....	131
3.1.e O'Connor (1992)	132
3.1.f P.Heinrich, H.Fendel (1994).....	134
3.1.g M.Marabelli (1995)	137
3.1.h H.Meyer-Roudet, F.Dussère (1999).....	138
3.1.i Varia (après 1985).....	139
C.Sease.....	139
S.Watkins.....	139
A.Bergerond, F.Rémillard	139
B.Derion, V. Langlet-Marzloff, P.Pliska	139
3.2 Une spécialisation des études de corrosion.....	140
3.2.a D.A.Scott (1983-2000)	140
Microstructures de corrosion.....	140
Bronzes	143
Pustules de corrosion du bronze.....	146
Alliages d'argent et d'or.....	150
3.2.b L.Robbola (1985-1998)	150
Description de la corrosion	151
Typologie de la corrosion des bronzes	154
Pustules de corrosion du bronze.....	158
Mécanismes de corrosion	160
Laitons.....	163
Fer	164
Terminologie.....	164
3.2.c W.T.Chase (1971-1991).....	165
3.2.d F.Schweizer (1970-1998).....	171
3.2.e B.Knight (1982-1995) B.Scott (1989)	173
Barry Knight.....	173
B.Scott.....	174
3.2.f C.Degrigny (1990-2000)	175
 Chapitre 4 La localisation de la surface d'origine : bilan.....	177
4.1 Indices de localisation proposés dans la littérature consultée.....	177
4.2 Perception de la surface d'origine	188

4.2.a L'émergence de la surface d'origine	188
Sensibilité et intuition	188
Approche chimique de la matière corrodée	188
4.2.b La conceptualisation de la surface d'origine	189
Conceptualisation.....	189
Subjectivité de la localisation de la surface d'origine.....	190
La non-scientificité du problème de la surface d'origine	191
4.2.c Une définition de la surface d'origine	192
L'anatomie de la corrosion.....	192
Vers des recherches spécifiques en conservation-restauration.....	192
Conclusion de la première partie.....	195

Partie II Définition et localisation de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques 197

Introduction à la seconde partie.	
Méthodologie de la localisation de la limite de la surface d'origine	199
Chapitre 5 Définitions et terminologie	201
5.1 L'histoire de l'objet.....	201
5.1.a Les périodes de l'histoire de l'objet.....	201
5.1.b Les états de l'objet.....	203
5.1.c L'état d'origine de l'objet.....	205
5.2 La surface d'origine	207
5.2.a Les notions de surface.....	207
La surface géométrique.....	207
La surface physique.....	208
La surface de l'objet métallique.....	211
5.2.b Définition de la surface d'origine	212
Terminologie actuelle	212
Patine	212
Epiderme, peau	212
Surface primitive	213
Surface ancienne, surface antique.	213
Surface originelle, surface d'origine.....	214
Surface à l'abandon	214
Autres désignations.....	214
Définition de la surface d'origine.....	215
5.2.c Aspect de surface d'origine	216
5.2.d Profil d'origine et limite de la surface d'origine.....	217
5.2.e Position de la limite de la surface d'origine et forme d'origine.	218
5.3 Marqueurs de la limite de la surface d'origine.....	219
5.3.a Nature des marqueurs de la limite de la surface d'origine.....	219
Marqueurs supérieurs et inférieurs de la limite de la surface d'origine (MSL et MIL)	220
Marqueur correspondant à la limite de la surface d'origine (MCL)	220
Marqueurs complexes	221
5.3.b Emploi des marqueurs dans la localisation de la limite de la surface d'origine	221
5.3.c Position de la limite de la surface d'origine	223
Chapitre 6 Méthode descriptive de la corrosion des objets métalliques archéologiques	225
6.1 Principes généraux de la méthode	225
Pourquoi décrire la corrosion ?.....	225
Définition de la corrosion	226
Les différentes étapes de la méthode descriptive.....	228
6.2 Description générale du faciès de corrosion.....	230
Extension et pénétration de la corrosion.....	230
Définition	230
Moyens d'examen	230

Exemples.....	230
Remarques.....	231
Homogénéité ou hétérogénéité du faciès de corrosion.....	232
Définition.....	232
Moyens d'examen.....	233
Épaisseur totale des couches de corrosion et des dépôts.....	233
Définition.....	233
Moyens d'examen.....	233
Remarques.....	233
Densité de l'objet.....	234
Impact de la corrosion sur l'objet.....	234
6. 3 Description des strates.....	235
6.3.a Notion de strate.....	235
Définition.....	235
Strates mineures.....	235
Reconnaissance et désignation des strates.....	237
Codification principale et secondaire.....	239
Types de strates.....	242
Produits de corrosion (CP).....	242
Définition.....	242
Détermination et codes.....	242
Exemples.....	242
Sédiments (S).....	245
Définition.....	245
Détermination.....	245
Exemples.....	246
Remarques.....	246
Dépôts (D).....	247
Définition.....	247
Détermination.....	247
Exemples.....	248
Remarques.....	248
Métal non corrodé (M), notion de noyau métallique.....	249
Définition.....	249
Détermination.....	249
Exemples.....	250
Remarques.....	250
Métal corrodé (CM).....	250
Définition.....	250
Détermination.....	250
Exemples.....	250
Remarques.....	251
Vide (V).....	251
Définition.....	251
Détermination.....	251
Exemples.....	251
Remarques.....	252
Matériaux non-métalliques (NMM).....	252
Définition.....	252
Détermination.....	252
Exemples.....	252
Remarques.....	252
Pseudomorphes de matériaux organiques (POM).....	253
Définition.....	253
Détermination.....	253
6.3.b Caractères intrinsèques des strates.....	254
Morphologie des strates.....	254
Morphologies de base.....	255
Dimensions, épaisseur.....	255
Continuité et discontinuité.....	256

Morphologies particulières	256
Remarques	256
Microstructure des strates	258
Définition	258
Types de microstructure	259
Microstructure des agrégats cristallins	261
Faciès cristallin	261
Faciès des agrégats cristallins	263
Couleur et caractères liés aux interactions rayonnements/matériaux	269
Brillance et matité	269
Éclat	270
Couleur	271
Fluorescence aux ultra-violets	274
Opacité aux rayons X	274
Composition	275
Produits de corrosion CP et dépôts D	275
Métal M	277
Sédiment S	277
Magnétisme	279
Texture	279
Porosité	280
Dureté	281
Cohésion	282
Faciès de clivage ou de cassure	283
Densité (density)	284
Fissuration	285
6.3.c Caractères relationnels des strates - interfaces	287
Rugosité	287
Profil de la surface et des interfaces	288
Transition entre strates	289
Adhérence	290
6. 4 Structures de corrosion	290
6.4.a Notion de structure	290
6.4.b Principales structures de corrosion	291
6. 5 Types de corrosion	295
Chapitre 7 Localisation de la limite de la surface d'origine du Rouleau de cuivre de Qumrân	299
7. 1 Historique de l'objet et méthodologie	299
7.1.a Etat de découverte et contexte archéologique et environnemental	299
7.1.b Etat de fabrication	300
7.1.c Etat d'utilisation	300
7.1.d Etat d'origine	300
7.1.e Etat de première conservation-restauration	300
7.1.f Etat de seconde conservation-restauration	301
7.1.g Méthodologie des examens et analyses	301
7. 2 Description de la corrosion	303
7.2.a Caractérisation du faciès de corrosion	303
7.2.b Détermination des éléments stratigraphiques	304
Zone verte	304
Zone grise	307
Morphologie et microstructure des strates	308
7.2.c Caractérisation des éléments stratigraphiques et des strates	308
Couleur des strates	309
Composition des strates	310
Texture des éléments stratigraphiques	315
Caractères de la surface présente et des interfaces	317
Regroupement des éléments stratigraphiques en strates	318
7.2.d Structure de la corrosion	319
7.2.e Proposition d'un type "Qumrân" de corrosion du cuivre ou du bronze	320
7. 3 Comparaison des marqueurs	322

7.3.a Détermination des marqueurs	322
Marqueurs déjà proposés	322
Marqueurs proposés à partir de l'étude du rouleau de Qumrân.....	323
7.3.b Comparaison des marqueurs et localisation de la limite de la surface d'origine	325
Chapitre 8 Marqueurs de la limite de la surface d'origine	329
8. 1 Structure de la corrosion et localisation de la surface d'origine	329
8.1.a Sédiments : présence d'une strate S.....	329
8.1.b Dépôts : présence d'une strate D	330
Dépôts, précipitation à partir d'éléments chimiques du milieu	331
Dépôts de carbonate de calcium dans les milieux marins	331
8.1.c Noyau métallique : présence d'une strate CM ou M	333
8.1.d Matériaux non métalliques : présence d'une strate NMM	334
8.1.e Pseudomorphes de matériaux organiques : présence d'une strate POM	335
8. 2 Classement des marqueurs selon les caractères des strates CP.....	337
8.2.a Marqueurs liés à la morphologie.....	337
8.2.b Marqueurs liés à la microstructure	337
Microstructures particulières.....	337
Faciès des agrégats cristallins.....	338
8.2.c Marqueurs liés à la couleur et aux propriétés optiques	338
Couleur, brillance et matité, éclat.....	338
Radiographie X.....	338
8.2.d Marqueurs liés à la composition.....	340
Éléments grossiers	340
Produits de corrosion.....	343
Argent peu allié : présence de chlorure d'argent AgCl.....	343
Bronzes : présence d'étain	343
Fer forgé et acier doux : présence de magnétite Fe ₃ O ₄	344
Fonte de fer en milieu marin : composition élémentaire des strates	346
8.2.e Marqueurs liés à la texture	347
8.2.f Marqueurs liés aux caractères des surfaces ou des interfaces	347
Adhérence	347
Profil des surfaces et interfaces et rugosité.....	348
8. 3 Détermination et évaluation des marqueurs	349
Conclusion de la seconde partie.....	351
Conclusion	353
Références bibliographiques.....	357
Annexe A. Évaluation de la texture d'un sédiment (teneur en sables, limons et argiles)	377
Annexe B Couleur, éclat, brillance et transparence.....	379
Annexe C Corrosion du fer en milieu marin.....	383
Annexe D Corrosion du fer en milieu terrestre.....	389
Index des thèmes.....	395
Index des noms propres.....	399
Tables des matières.....	403
Tables des illustrations (figures).....	409
Tables des illustrations (tableaux).....	417
Pochette CD-Rom des documents d'accompagnements	421

Liste des figures

Avertissement : certaines figures ne comportent pas d'échelle ni d'indications sur le grossissement en raison de l'absence d'informations sur les publications originales.

- Figure 1.1 Nettoyage mécanique par piquetage (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 205) 31
- Figure 1.2 Coupe transversale d'une perle creuse en argent corrodé provenant du site d'Ur (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, planche 16) 32
- Figure 1.3 Coupe transversale de la pointe d'un clou en cuivre provenant de Nuzi (Iraq) datant du milieu du second millénaire av. J.-C. Au centre, le noyau métallique jaune ; puis une zone de bandes brunes ou noires attribuées à la présence d'argent ou de fer et de chlorure cuivreux (nantokite) ; au delà une couche blanche de chlorure cuivreux ; puis une couche rouge d'oxyde cuivreux (cuprite) ; puis une couche externe d'hydroxychlorure de cuivre (atacamite). L'objet s'est fragmenté durant la préparation de la coupe métallographique (Gettens, R.J. 1970, p 71). 37
- Figure 1.4. Coupe longitudinale d'une fibule en bronze de Gordion (Anatolie, Turquie) datant du VIII^e au VI^e siècle av. J.-C.. La corrosion est irrégulière. Proche du noyau métallique, une couche de chlorure cuivreux, puis une couche rouge de cuprite et une couche verte d'atacamite (Gettens, R.J. 1970, p 72). 37
- Figure 2.1 Coupe transversale d'un clou en cuivre d'époque romaine avec situation de la surface d'origine. La zone jaune correspond au métal non corrodé, la zone verte aux produits de corrosion internes, la ligne rouge à la surface originale et la zone bleu aux produits de corrosion externes (France-Lanord, A. 1980). ... 45
- Figure 2.2 Les différentes zones de la corrosion (France-Lanord, A. 1985, p 349). 45
- Figure 2.3. a. Coupe transversale d'un clou en cuivre provenant de Jericho (Palestine) La fine couche externe verte est constituée de carbonates de cuivre ; au-dessous une couche rouge d'oxyde cuivreux (cuprite) puis une "ligne noire régulière" qui constitue l'épiderme ; au-dessous une couche de cuprite à nouveau puis le noyau métallique. Organ mentionne que la préparation de la coupe a provoqué une séparation mécanique des deux couches de cuprite au niveau de l'épiderme (Organ, R.M. 1976, p 123). b. Schéma des options de nettoyage (Organ, R.M. 1976, p 125). 55
- Figure 2.4. Coupe transversale d'une goutte de bronze corrodée provenant d'une incinération du site de Dorset (Royaume-Uni) et datant de l'époque romaine. A droite le métal non corrodé en contact avec le charbon de bois de l'incinération. A gauche la série de couches de corrosion alternée au sein desquelles Organ indique que la surface d'origine n'est pas conservée (Organ, R.M. 1964, p 6; 1976, p 129). 55
- Figure 2.5. Stratigraphie de la feuille d'argent de la lyre provenant d'Ur (Iraq) (Organ, R.M. 1965, p 128). 57
- Figure 2.6 Nettoyage d'un objet en fer comportant des incrustations (Organ, R.M. 1976, p 138). 58
- Figure 2.7. Stratigraphies de corrosion avant (B) et après nettoyage (A) de plusieurs objets en bronze : (a) statuette d'Isis, (b) chaudron I et (c) chaudron II, (d) miroir étrusque. Les flèches indiquent les zones de séparation (Jedrzejewska, H. 1961, p 138). 62
- Figure 2.8. Méthode d'observation de la stratigraphie de la corrosion : a. en coupe transversale, b. par sondage parallèle à la surface (Jedrzejewska, H. 1976, p 104). 63
- Figure 2.9 Deux statuettes d'Osiris en bronze. A gauche : statuette nettoyée à l'aide d'un bain d'acide. Les produits de corrosion ont été éliminés en grande partie révélant les irrégularités de la corrosion et conduisant à des lacunes où le métal était complètement corrodé. A droite : statuette nettoyée mécaniquement jusqu'à la surface d'origine à l'aide d'un burin de graveur électrique (Eichhorn, P. 1985, p 154 et 157). 69
- Figure 2.10 Coupe transversale des couches de corrosion d'un bronze très corrodé (grossissement x100) : à droite le bronze avec la cuprite, à gauche les couches de corrosion (cuprite rouge, malachite verte) avec la ligne sombre de la surface d'origine. Les couches de corrosion sont séparées à la limite supérieure de cette zone floue et imprécise (Eichhorn, P. 1985, p 158). 70
- Figure 2.11 En faisant sauter d'épaisses couches de corrosion apparaît la surface d'origine brillante comportant de fines traces de fabrication (sur une pièce de harnachement celtique en bronze provenant de la tombe de Hochdorf) (Eichhorn, P. 1985, p 160), (Eichhorn, P. 1983, p 130). 70
- Figure 2.12 Formation des pustules de corrosion sur le bronze (Formigli, E. 1975, p 53). 75
- Figure 2.13 Coupe stratigraphique schématisée des couches de corrosion de la statue "A" en bronze de Riace (Formigli, E. 1985, p 171). 76
- Figure 2.14 Perte de la surface d'origine (et de la patine) sur le bronze "A" de Riace. A gauche : coupe schématisée de la surface montrant la fissuration initiale de la patine et sa destruction partielle. A droite : la couche noire représente la surface d'origine (et la patine d'origine), les zones grises constituent la

surface du métal sous-jacent ou la surface des fractures de la patine (Formigli, E. 1985, p 170 et 171).	77
Figure 2.15 Mécanisme de formation des pustules de corrosion (Schiftpocken) (Born, H. 1993b, p 37).	84
Figure 2.16 Coupe transversale d'une stratigraphie par bandes alternées d'un bronze corrodé (Ullrich, D. 1985, p 100). A gauche : coupe du fragment, à droite : détail.	88
Figure 2.17 Statigraphies de la corrosion d'un bronze (Jaro, M. 1985, p 145).	89
Figure 2.18 Coupe transversale d'un miroir chinois en bronze à haute teneur en étain (image MEB) à gauche. A droite, vue des couches de surface : une fine couche minéralisée (patine), puis une zone altérée et le métal sain. La zone altérée montre un départ de la phase alpha et des globules de plomb (Meeks, N. 1993a, p 75).	92
Figure 2.19 Vue de la surface du miroir chinois : la structure métallurgique fantôme est visible malgré les fissures de la surface minéralisée (crazing) (image MEB en électrons rétrodiffusés). Les trous correspondent aux globules de plomb corrodés. A droite, coupe transversale de la surface à très fort grossissement : la structure métallurgique se prolonge dans la couche minéralisée en surface (patine) (Meeks, N. 1993a, p 75).	92
Figure 3.1 Coupe transversale des couches de corrosion d'un objet en alliage étain-antimoine provenant de l'épave du Rapid. A gauche, la surface corrodée en contact avec le milieu marin, à droite le cœur de l'objet, la couche foncée et fragmentée au centre est composée de sulfure de cuivre et de fer et s'est formée dès l'abandon (Image MEB en électrons rétrodiffusés, largeur de l'image 0.2 mm) (MacLeod, I.D. et Wozniak, R. 1995, p 120).	104
Figure 3.2 Variations de concentration de l'argent, du cuivre, du chlore et du soufre dans les couches de corrosion de monnaies provenant de l'épave du Rapid (1811) (MacLeod, Ian D. 1989, p 10).	106
Figure 3.3 Coupes transversales du fer forgé corrodé (Cronyn, J.M. 1990, p 182).	111
Figure 3.4 Coupe transversale de la fonte corrodée (Cronyn, J.M. 1990, p 182).	112
Figure 3.5 Coupes transversales d'un jeton en plomb montrant les différents états de conservation du plomb (Cronyn, J.M. 1990, p 205).	112
Figure 3.6 Coupes transversales d'alliages cuivreux (Cronyn, J.M. 1990, p 220).	116
Figure 3.7 Coupes transversales montrant la corrosion d'un alliage de cuivre (Cronyn, J.M. 1990, p 218).	116
Figure 3.8 Coupe transversale de la stratigraphie d'un objet en alliage cuivreux (dessin P.Pliska) (Bertholon, R. et Relier, C. 1988, p 64).	120
Figure 3.9 Déplacement de la surface originelle selon les types de corrosion (gauche), et sur une plaque-boucle damasquinée (droite) (Bertholon, R. et al. 1988, p 18 et 20).	122
Figure 3.10 Transformation d'une clé en fer d'époque romaine : à gauche lors de l'abandon, à droite lors de la découverte après corrosion (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 185 et 186).	124
Figure 3.11 Restitution de la forme originelle en fonction du niveau originel repéré (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 189).	125
Figure 3.12 Traitements de nettoyage d'une clé en fer d'époque romaine : à gauche nettoyage jusqu'à la surface originelle, à droite recherche du niveau originel de la surface originelle (Bertholon, R. et Relier, C. 1990, p 199 et 200).	126
Figure 3.13 les deux premières étapes de la corrosion du fer en milieu terrestre : à gauche, surface originelle lors de l'abandon, à droite, initiation de la corrosion sous une goutte d'eau (Bertholon, R. 1995, p 68).	127
Figure 3.14 Corrosion généralisée du fer en milieu terrestre : à gauche, extension de la corrosion à l'ensemble de la surface, à droite, état d'équilibre et soulèvement de la surface originelle (Bertholon, R. 1995, p 69).	128
Figure 3.15 Réactions de transformation des produits de corrosion et de dissolution du métal (Bertholon, R. 1995, p 70).	130
Figure 3.16 Corrosion active du fer et dislocation des produits de corrosion "supportant" la surface originelle (Bertholon, R. 1995, p 69).	130
Figure 3.17 Exemple de nettoyage jusqu'à la surface d'origine. A gauche et au centre : monnaies en bronze. A droite : décor de damasquinure de laiton sur un fourreau de poignard en fer. Provenance : Carnuntum, Canabae, époque romaine (Herold, K. 1990, p 168, 170 et 194).	132
Figure 3.18 Traces de polissage ou d'affutage sur une fine couche de magnétite d'un couteau provenant du site de Coppergate (O'Connor, S. 1992a).	133
Figure 3.19 Coupe transversale de l'aiguille d'une fibule en fer de l'époque impériale (romaine) provenant de Hildesheim (Allemagne). La matière est complètement corrodée et ne possède plus aucun noyau métallique. La surface d'origine (ligne sombre) ne se trouve plus sur le niveau d'origine. Cependant son tracé actuel est clairement déterminable (x 64) (Fendel, H. 1994, p 102).	136
Figure 3.20 Différents cas de conservation des détails de surface en fonction de la corrosion (exemple d'une monnaie) : a. préservation de la forme dans la corrosion, b. perturbation de la surface par la corrosion, c. métal sain avec patine (Scott, D.A. 1991a, p 44).	141

- Figure 3.21 A gauche : épingle en bronze complètement corrodé provenant de Palestine. Les zones allongées noires sont des inclusions de sulfure de cuivre conservées en place dans les produits de corrosion. Cela permet d'affirmer que l'objet a été martelé et non coulé et également de situer la surface d'origine au dessus de cette zone. A droite : disque d'argent complètement minéralisé avec des cristaux radiants de chlorure d'argent et des zones plus sombres contenant du sulfure d'argent. D.A.Scott indique que la forme de l'objet a été conservée avec quelques perturbations (Scott, D.A. 1991a, p 45)..... 141
- Figure 3.22 Les différents types de corrosion d'après Scott (Scott, D.A. 1991a, p 81). 142
- Figure 3.23 Schéma de la coupe transversale d'une tige en bronze corrodée (Scott, D.A. 1991a, p 45) et photographie de la tige (Scott, D.A. 1985, p 51). 144
- Figure 3.24 Profil de concentration du cuivre (plein) et de l'étain (pointillé) de la tige en bronze présenté sur la Figure 3.24. La zone analysée est située entre les points 1(zone 1 du profil ci-dessus) et 2 (zone 5) [Scott, 1985 #24, p 56 144
- Figure 3.25 Vues de détail de tiges de bronze corrodées provenant d'Iran. A gauche : stratigraphie partielle, la surface d'origine est conservée dans les produits de corrosion (x 50). A droite : multiples couches de corrosion similaire aux anneaux de Liesegang. La précipitation périodique de cuprite et de malachite a provoqué la formation d'une fine structure de bandes dans laquelle le contour de la surface n'est pas conservé (x 100) (Scott, D.A. 1991a, p 45)..... 145
- Figure 3.26 A gauche bronze Togati : statuette avec deux magistrats romains portant la toge, 40-68 ap. J.-C., hauteur 26 cm, Jean-Paul Getty Museum. A droite vue de la surface du bronze Togati : produits de corrosion nettoyée partiellement avec deux pustules (8x) (Scott, D.A. 1994, p 4 et 7). 146
- Figure 3.27 Coupe transversale d'une pustule de corrosion sur un bronze d'époque romaine (image en électrons rétro diffusés). La patine riche en étain du bronze est visible dans la partie inférieure de l'image qui correspond à la partie de la pustule en contact. Les zones supérieures extérieures sont principalement constituées de malachite et correspondent à la surface visible de la pustule. Au centre sont présents des cristaux de cuprite (gris clair) et de carbonate de plomb ainsi que des restes de l'eutectoïde riche en étain (blanc à gris très clair). Les numéros renvoient au Tableau 3.8 (Scott, D.A. 1994, p 13, fig 20)..... 148
- Figure 3.28 Les deux types de pustules : à gauche une pustule associée à la corrosion par piqure du cuivre (pitting corrosion) dont le mécanisme a été décrit par Lucey, que l'on peut appelé "pustule Lucey". La couche présentant de gros cristaux de cuprite est selon D.A.Scott la surface d'origine. A droite une pustule décrite par Scott que nous appellerons "pustule Togati" 148
- Figure 3.29 Deux exemples de feuille d'alliage or-cuivre dorée par depletion-gilding, provenant de la Sierra Nevada de Santa Marta (Colombie). A gauche : (Au 15.2 %, Cu 65.4 %, Ag 0.6 %) Les zones grises sont des produits de corrosion contenant de la cuprite avec de l'or, les zones noires sont des porosités, les zones blanches le métal sain subsistant (x 160). A droite : (Au 39.6 %, Cu 34.8 %, Ag 21.5 %), fissuration très importante résultante des changements de volume dus à la corrosion. Certaines fissures courent sous la surface : le procédé de dorure a conduit à la formation d'une couche enrichie en or et plus résistante à la fragilisation que le métal sous-jacent (Scott, D.A. 1991a, p 46)..... 149
- Figure 3.30 Perturbations physiques de la surface d'origine d'un alliage or-cuivre doré par depletion gilding (gauche) : on distingue de gauche à droite, une profonde corrosion intergranulaire avec formation éventuelle de produits de corrosion secondaires au-dessus de la couche de dorure, un soulèvement de cette même couche et une cavité laissée par la dissolution locale du métal de base par une corrosion galvanique. Structure d'un tel alliage corrodé (à droite) : au centre le métal sain, puis la couche noire de métal corrodé, mélange de cuprite et d'or pulvérulent (en clair sur la figure), puis la couche de dorure parfois soulevée (en noir sur la figure), puis des produits de corrosion secondaires du cuivre (Scott, D.A. 1983a, p 196 et 201). 150
- Figure 3.31. Structure de corrosion résultant d'une corrosion généralisée uniforme (patine). A gauche, surface bleutée et patelle résultant d'une corrosion localisée ponctuelle (largeur image 16 mm). A droite, surface à éclat quasi-métallique avec structure de corrosion lamellaire sur une arête et patelles (échelle en mm) (Robbiola, L. 1990, p 68)..... 154
- Figure 3.32 Structure de corrosion des bronzes de type I avec les trois principales évolutions possibles (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2098)..... 156
- Figure 3.33 Coupe métallographique d'une statue en bronze d'Auguste d'époque romaine (image MEB). A gauche, le métal non corrodé est gris clair à la droite de l'image et la couche de corrosion de type I est gris foncé ; on peut voir la structure dendritique fantôme présente dans la couche ainsi que des globules de plomb (en blanc) présent tant dans l'alliage non corrodé que dans les produits de corrosion. A droite, vue de détail de la couche de corrosion et profils de concentration de l'étain et du cuivre : la concentration relative de l'étain est beaucoup plus importante dans les couches de corrosion. Les variations dépendent en partie des zones dendritiques ou interdendritiques traversées (Robbiola, L. et Hurtel, L.P. 1997, p 114). 156

- Figure 3.34 Structure de corrosion des bronzes de type II : a. coupe transversale d'un cratère ; b. coupe transversale d'une croûte ; d. détail de la croûte montrant une couche discontinue de chlorure cuivreux au-dessus de la zone interne présentant des structures fantômes de l'alliage ; e. corrosion intergranulaire en fond de cratère (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2099). 157
- Figure 3.35 Structure de corrosion de type II résultant d'une corrosion localisée. A gauche, corrosion localisée ponctuelle avec croûte terreuse et bubon (largeur image 35 mm). A droite, corrosion localisée étendue avec plage terreuse et crevasse (largeur image 48 mm) (Robbiola, L. 1990, p 68). 158
- Figure 3.36 Pustule de corrosion stratifiée sur une épingle du site de Fort-Harrouard datant de l'Age du Bronze. A gauche, vue au microscope optique (x 70) ; la base de la pustule mesure environ 2,3 mm et sa hauteur est de 0,9 mm. Le métal est en bas de la photo et le sommet de la pustule en haut. A droite, image MEB correspondant aux cartographies en composition des figures suivantes (Queixalos, I. 1986, fig.36 et 37). 158
- Figure 3.37 Cartographie en composition de la pustule de l'épingle de Fort-Harrouard. A gauche, cartographie de l'étain ; les couleurs correspondent aux concentrations : rouge : forte, jaune : moyenne, verte : faible, noir : absence. A droite, cartographie du cuivre en rouge et de l'étain en vert (Queixalos, I. 1986, fig. 38 et 39). 159
- Figure 3.38 Cartographie en composition de la pustule de l'épingle de Fort-Harrouard. A gauche, cartographie du cuivre en rouge et du chlore en vert. A droite, cartographie du cuivre en rouge, de l'étain en vert et du silicium en bleu clair (Queixalos, I. 1986, fig. 40 et 41). 159
- Figure 3.39 Présence de grains fantômes au sein des couches de corrosion de la pustule de l'épingle de Fort-Harrouard. Ces microstructures sont visibles au centre de l'image (microscopie optique, x 200) (Queixalos, I. 1986, fig.44). 159
- Figure 3.40 Mécanisme de formation des pustules type-Fort-Harrouard (Queixalos, I. 1986, p 66), (Robbiola, L. et al. 1988, p 213). 160
- Figure 3.41 Modèle de la formation des patines d'un bronze enfoui dans un sol (Robbiola, L. et Fiaud, C. 1992, p 117). 161
- Figure 3.42 Les deux grands types de microstructure de corrosion des alliages Cu-Sn monophasés : à gauche, corrosion généralisée, à droite, cas simple de corrosion localisée (Robbiola, L. 1990, p 118). 163
- Figure 3.43 Stratigraphie d'une hache en fer forgé après stabilisation au sulfite alcalin et nettoyage mécanique jusqu'à la couche noire identifiée comme la surface originelle. A gauche, image MEB, à droite, schéma des 3 couches identifiées (Beaudoin, A. et al. 1997, p 172). 164
- Figure 3.44 Schéma montrant l'accroissement du volume de métal dû à la corrosion d'un bronze (Chase, W.T. 1978, p 101). 166
- Figure 3.45 Déformation de la forme de l'objet par accroissement du volume des produits de corrosion en fonction de la forme initiale (Chase, W.T. 1978, p 101). 167
- Figure 3.46 Coupe transversale du clou de Nuzi (Chase, W.T. 1978). 167
- Figure 3.47 Coupe transversale de la cloche de la tombe du Marquis de Cai, à gauche lumière réfléchie, à droite en fond noir (Chase, W.T. 1991, p 105). 169
- Figure 3.48 Coupes transversales d'un miroir chinois de la Dynastie Sui. A gauche vue (x 5) de la coupe de l'anneau central du miroir : les couches de corrosion sont très fines, la zone jaune correspond à une zone de métal partiellement corrodé, le métal est en gris. Au centre, vue (x 65) montrant une couche de cuivre redéposé entre la zone de métal corrodé et la couche externe de cuprite. Les globules (anciennement remplis de plomb) sont remplis maintenant de cuivre redéposé. A droite, vue (x 223) de la surface, on distingue le métal corrodé en bas, la couche orange de cuprite présentant une structure métallurgique fantôme au centre, la couche externe de cuprite en haut. Des inclusions de sulfures de cuivre d'origine métallurgique sont présentes dans la couche intermédiaire (Chase, W.T. 1991, p 107-108). 170
- Figure 3.49 Coupes transversales d'un miroir chinois de la Dynastie Sui, à gauche en lumière réfléchie, à droite en fond noir (Chase, W.T. 1991, p 107). 170
- Figure 3.50 Coupe transversale d'une patine lacustre de chalcopryrite formée sur une épingle de bronze (x 340) : à gauche, sans attaque chimique sur fond clair ; à droite, sans attaque chimique sur fond noir (Schweizer, F. 1991, p 39). 172
- Figure 3.51 Carte de répartition des éléments de la coupe transversale d'une patine lacustre sur une épingle en bronze. Haut à gauche, image MEB en électrons secondaires. Haut à droite, fer (l'image du soufre est identique à celle du fer). Bas à gauche, étain. Bas à droite, cuivre (Schweizer, F. 1991, p 40). 172
- Figure 3.52 Stratigraphie type de la corrosion d'un objet en fer provenant de milieu terrestre aéré (Knight, B. 1982, p 50). 174
- Figure 5.1 Organigramme des phases d'existence et des états de l'objet avant abandon..... 202
- Figure 5.2 Organigramme des phases d'existence et des états de l'objet après découverte..... 203

Figure 5.3 Tête de Minerve en bronze doré d'époque romaine (Roman Bath Museum) à gauche. A droite, coupe transversale montrant les six couches de dorure successives appliquées durant l'antiquité (dernière couche en haut de l'image) (Oddy, W.A. 1988, p 482).....	204
Figure 5.4 Fibule gallo-romaine en bronze en cours de fabrication (fabricat, inv. 179) provenant du site de Bibracte (France), à gauche (Guillaumet, J.-P. 1993, planche 51). Fourreau d'épée celtique en fer, sacrifié par torsion et cisaillement provenant de Gournay-sur-Aronde (France) (inv.GSA2790), à droite. En haut, état de découverte montrant la forme après torsion et corrosion durant l'enfouissement ; en bas, restitution graphique du fourreau sans torsion (longueur d'environ 96 cm) (Lejars, T. 1994, p 226).....	206
Figure 5.5. Coupe d'une surface (Beranger, G. et Charbonnier, J.C. 1988)	209
Figure 5.6 Modification de la structure métallurgique en surface. A gauche, zone de surface d'une jambière en bronze de l'Age du Bronze du dépôt de Blanot (France) montrant les inclusions de sulfure allongées horizontalement par le martelage. Ces mêmes sulfures sont incurvés sous le décor près de la surface montrant que les incisions du décor ont été obtenues par déformation plastique (ciselure) plutôt que par enlèvement (gravure). La zone de la structure métallurgique affectée par la technique de décor est d'environ 100 à 150 µm d'épaisseur sur une épaisseur totale de la tôle d'environ 500 µm (0,5 mm) (Pernot, M. 1999, p 67). A droite vue d'une coupe métallographique d'un lingot de plomb d'époque gallo-romaine trouvé sur l'épave des Sept-Iles à Ploumanach (France) (largeur de l'image d'environ 6 cm. La structure basaltique des grains due à un refroidissement est clairement visible. Les grains proches de la surface sont nettement plus petits en raison d'un refroidissement plus rapide (Avec l'aimable autorisation de Noël Lacoudre, EDF-Valectra)	209
Figure 5.7 Coupe transversale d'une fausse monnaie d'époque romaine (faux du denarius de L.Calpurnius Piso), à gauche. La surface est constitué de plusieurs couches avec parfois des cavités. A droite, détail de la surface inférieure montrant une couche d'argent en bas, une couche discontinue d'eutectique Ag/Cu et le cœur du matériau constitué d'alliage cuivreux (Zwicker, U. et al. 1993, p 238).....	210
Figure 5.8 Coupe transversale d'un bronze étamé moderne montrant les différentes phases successives étain/cuivre, à gauche. Les couches composant la surface ont une épaisseur de 50 µm. A droite, schéma montrant l'évolution de la surface étamée en fonction de la température : les différentes phases disparaissent progressivement avec la diffusion de l'étain dans l'alliage (Meeks, N. 1993b, p 257).....	211
Figure 5.9 Vue d'une plaque dorsale en fer damasquinée de laiton d'époque mérovingienne découverte sur le site de Saint-Denis (France) après restauration. A gauche, vue générale. A droite, détail de la surface restaurée correspondant à la zone inférieure de la vue générale. (Photographie : R.Bertholon, avec l'aimable autorisation de N.Meyer-Rodrigues, Unité Municipale d'Archéologie de Saint-Denis)...	218
Figure 6.1 Organigramme des principales rubriques du constat d'état concernant la description du faciès de la corrosion.....	226
Figure 6.2 La classification en types de corrosion en matière de corrosion industrielle. Le trait pointillé représente la limite de la surface dite "initiale" (Landolt, D. 1993, p 10)	227
Figure 6.3 Les 3 niveaux de la méthode descriptive de du faciès de corrosion : strate (couche de corrosion, noyau métallique, etc.), structure de la corrosion, type de corrosion.....	228
Figure 6.4 Coupe transversale d'un miroir chinois en bronze de la Dynastie Sui, à gauche en fond noir (x70) : on distingue plusieurs couches de corrosion de différentes couleurs, une couche de métal corrodé avec une phase alpha métallique entourée de produits de corrosion, le métal non corrodé au bas (en sombre) (Chase, W.T. 1991, p 107). A droite découpage en plusieurs éléments stratigraphiques selon la couleur et le profil d'interface.....	239
Figure 6.5 Strates du miroir chinois en bronze : regroupement des éléments stratigraphiques en strates de différents types.....	239
Figure 6.6 Exemples de strates du type "couche de corrosion" sur des alliages cuivreux. a. b. (Born, H. 1985) c. (Organ, R.M. 1964, p 6) d.) (Robbiola, L. 1990, p 68). e. (Queixalos, I. 1986, fig.36 et 37).....	243
Figure 6.7 Fragment d'un étrier en fer du site de Freteval (France) datant du Moyen-Âge (inv. 940120). Il ne reste plus de noyau métallique a. Vue de dessus (longueur environ 3 cm). b. vue d'une cassure montrant la stratigraphie de la corrosion (cassure située à droite sur la photographie a., même échelle). (photographie Régis Bertholon-IRRAP).	243
Figure 6.8 Schémas stratigraphiques de la surface et de la coupe transversale du fragment d'étrier en fer : découpage en éléments stratigraphiques.	245
Figure 6.9 Schémas stratigraphiques de la surface et de la coupe d'un fragment d'étrier en fer : regroupement des éléments stratigraphiques en strates.....	245
Figure 6.10 Monnaie en alliage cuivreux provenant du site médiéval de Saint-Denis (France) (Photographie R.Bertholon avec l'autorisation de N.Meyer-Rodrigues, Unité d'archéologie de Saint-Denis).	248
Figure 6.11 Dépôts d'animaux marins recouvrant une tôle de protection de navire du XVIIIe siècle (Photographie R.Bertholon).....	248

Figure 6.12 Faciès de corrosion du pied de la statue d'Artémis provenant de Pétra (Jordanie): a. vue macroscopique d'une cassure du métal (largeur de l'image 3mm) ; on distingue le métal en jaune, des cristaux de cuprite (rouge) et des agrégats d'atacamite (vert clair). b. examen d'une coupe en microscopie optique (hauteur de la coupe 5mm) ; on distingue des cristaux de cuprite (gris foncé), des porosités (noir) et une structure de corrosion interdendritique dans le métal (Bertholon, R. et Beal, C. 1999, annexes 16 et 74).	251
Figure 6.13 a. traces de bois minéralisé (minéralisation positive) sur un objet médiéval en fer du site de Saint-Denis (Photographie R.Bertholon avec l'autorisation de l'Unité d'Archéologie de Saint-Denis). b. Pupes de mouches, 287 : <i>Musca domestica</i> (Smith, K.G.V. 1986, p 131).	254
Figure 6.14 Image dans le visible et en fluorescence des ultra-violets d'un fragment de fer à cheval d'époque médiévale (Saint Denis 11-1027-14, photo R.Bertholon).....	274
Figure 6.15 Charte d'estimation de l'abondance des particules ou des pores au sein d'une strate (d'après Courty, M.A. et al. 1989, p 69).....	277
Figure 6.16 a. Descripteurs de l'arrondi et de la sphéricité d'après (Baize, D. et Jabiol, B. 1995, p 123) b. Indices d'arrondi et de sphéricité d'après (Delcroix, G. et Havel, M. 1988, p 123).....	279
Figure 6.17 Classification des principaux types de pores utilisés dans la description des sols (Courty, M.A. et al. 1989, p 72). Traduction proposée : chenaux (channel), vésicules (vesicular), cavités mamelonnées (vuggy or vuggy), cavités régulières (chambers), fissures (planes), cavités irrégulières (spongy), pores d'entassement simple (simple packing), pores d'entassement colmatés (compound packing).....	280
Figure 6.18 Exemples de structures complexes formées par association de plusieurs structures simples. A gauche, une structure de corrosion multi-couches recouvrant une structure de corrosion intergranulaire. A droite, une structure de corrosion multi-couches recouvrant une structure de corrosion cratériforme.....	294
Figure 6.19 Structure filiforme due à un dépôts d'organismes marins (serpulid worms) sur un tube de cuivre de l'épave du Xantho (1872) (MacLeod, I.D. 1990, p 78).....	295
Figure 7.1 Le rouleau de cuivre de Qumrân. A gauche lors de sa découverte contre la paroi de la grotte 3Q en 1952. Au centre, lors de la découpe en 23 segments par H.W.Baker à Manchester en 1955 (. A droite, lors de la seconde restauration au Laboratoire EDF-Valectra à Saint-Denis en 1992 (Photographies : gauche et centre (Allegro, J.M. 1959), droite X.Renault-EDF).....	299
Figure 7.2 Segments n°8 à gauche et n°22 à droite du rouleau de cuivre de Qumrân : état de fin de la première phase d'exposition au Musée d'Amman 1956-1992 (mires de 10 cm, Photographie C.Formet-EDF-GDL). Les études ont été conduites sur des fragments de ces deux segments et du segment n°9.....	302
Figure 7.3 Radiographie X du segment n°11 du rouleau de cuivre de Qumrân (Radiographie EDF-GDL, Laboratoire EDF-Valectra).	303
Figure 7.4 Vue de deux secteurs de la zone verte de la surface des segments du rouleau de Qumrân (largeurs des images 3 cm, Photographie C.Formet EDF-Valectra).....	305
Figure 7.5 Visualisation des éléments stratigraphiques repérés à partir de l'observation de la surface corrodée de la zone verte.....	305
Figure 7.6 Observation à la loupe binoculaire d'une cassure (x 175) (Photographie R.Bertholon-EDF-Valectra).	305
Figure 7.7 Coupe transversale d'un fragment du segment n° 22 (x200). La face interne inscrite du rouleau est en haut de l'image (Photographie L.Robbiola, dessin R.Bertholon).....	306
Figure 7.8 Nettoyage mécanique de la zone grise située au bas du segment n°8 (voir Figure 7.2). a. en cours de nettoyage. b. la couche grise est éliminée laissant apparaître la couche sous-jacente de couleur noire avec du rouge, le creux des lettres est encore rempli par la couche grise. c. après nettoyage mécanique, les lettres ne sont plus visibles en raison de l'éclairage zénithal de la photographie (Photographie R.Bertholon-EDF-Valectra).....	307
Figure 7.9 Visualisation des éléments stratigraphiques de la zone grise et de leur situation par rapport à la zone verte.....	308
Figure 7.10 Interface CP2i/CP3.i vue au MEB (x 500, largeur des images 90 µm, photographies L.Robbiola). a. image en électrons secondaires, b. image en électrons rétrodiffusés.....	310
Figure 7.11 Coupe transversale du segment n°9 a. microscopie optique (x175), b. MEB (mire de 500 µm, la résine d'enrobage apparaît en blanc sur les bords supérieurs et inférieurs). La face interne inscrite est en haut des images. Les rectangles signalent les zones analysées. Le profil sub-rectiligne de l'interface CP2i/CP3i est particulièrement remarquable sous la face inscrite (en haut sur l'image de gauche) (Photographies EDF-GDL).....	310
Figure 7.12 Vue des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau) (MEB mire de 100 µm, photographies EDF-GDL).....	311
Figure 7.13 Cartographie du cuivre des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). ...	311

- Figure 7.14 Cartographie de l'oxygène des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). 311
- Figure 7.15 Cartographie de l'étain des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). ... 312
- Figure 7.16 Cartographie du fer des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). ... 312
- Figure 7.17 Cartographie du chlore des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). ... 313
- Figure 7.18 Cartographie du silicium des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). ... 313
- Figure 7.19 Cartographie de l'aluminium des secteurs analysés du segment n°9 : à gauche la face inscrite (intrados du rouleau), à droite l'autre face (extrados du rouleau), (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). 314
- Figure 7.20 Cartographie du calcium (à gauche) et du magnésium (à droite) du secteur analysé de la face externe (extrados du rouleau) du segment n°9 (mire de 100 µm, photographies EDF-GDL). 314
- Figure 7.21 Coupes transversales du segment n°22 du rouleau de Qumrân (MEB, Photographies L.Robbiola). a. coupe après polissage (largeur de l'image 130 µm). b. coupe sur une cassure permettant d'observer le faciès de fracture ou de clivage des cristaux ainsi que les solutions de continuité des clivages (largeur de l'image du haut 270 µm, bas 60 µm). 316
- Figure 7.22 Regroupement en strate des éléments stratigraphiques de la corrosion du rouleau de Qumrân. Recherche de la structure de la corrosion et identification du type. 320
- Figure 7.23 : Réponse spectrale du photocourant de la couche d'oxyde interne du segment n°22 du rouleau de cuivre de Qumrân (RQ : rendement quantique) (Bertholon, R. et al. 1998, p 132). 324
-
- Figure 8.1 Problème de localisation de la limite de la surface d'origine dans le cas d'une surface soumise à un processus de corrosion-érosion puis de sédimentation ou dépôt. 330
- Figure 8.2 Coupe transversale d'un clou en fer forgé (largeur du clou 8 mm). La pénétration de la corrosion est totale. La structure est multicouche creuse. Des fissures pénètrent au cœur du matériau et sont partiellement couvertes de dépôts de couleur blanche. 331
- Figure 8.3 Solubilités de la calcite (trait plein) et de l'aragonite (trait pointillé) dans l'eau de mer en fonction du pH. Les 4 groupes de courbes représentent les solubilités aux températures de 0°C, 10°C, 20°C et 30°C (Pearson, C. 1987, p 7). 332
- Figure 8.4 Micrographie d'une concrétion recouvrant un boulet de canon de l'épave du Batavia (1629). Les zones gris foncé sont constituées d'oxydes de fer alors que les zones gris clair contiennent du carbonate de fer FeCO₃. Aucun carbonate de calcium n'a été détecté mais l'on distingue la structure des organismes marins. Les zones blanches sont vides, x300. (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 69). 333
- Figure 8.5 Extrémité d'un crochet en fer forgé provenant de l'épave de la Slava Rossi (XVIII^e siècle) coulée en Méditerranée. La structure métallurgique fibreuse du fer forgé est révélée par la corrosion. L'interprétation du profil de la surface présente permet d'établir que celle-ci ne correspond pas à la surface d'origine (Photographie R.Bertholon.EDF-Valectra) 334
- Figure 8.6 Plaque d'émail champlévé d'époque médiévale (site de Freteval). La surface de l'émail altéré, probablement suite à un incendie, peut correspondre à la limite de la surface d'origine de l'objet. La connaissance des mécanismes d'altération du verre est ici essentielle à cette localisation. 335
- Figure 8.7 Pseudomorphes de matériaux organiques (strates POM) a. Strate POM (bleu pâle) composée de produits de corrosion du cuivre présentant une microstructure de peau humaine en minéralisation négative ; elle est partiellement recouverte par le sédiment (brun), la structure verticale est ici "Se ; POMe,n ; CPe ; CMi". b. Strate POM (brun) composée de produits de corrosion du fer présentant une microstructure de cuir en minéralisation positive partielle, visible après élimination des strates Se, De et CPe qui la recouvraient. Il s'agissait d'une lanière en cuir attachée à une boucle. La structure verticale se combine ici avec une structure horizontale des strates externes : "(Se - De - CP1e) ; POMi,ip ; CP2i,c" (largeur de l'image 2,2 cm). 336
- Figure 8.8 Boucle en fer d'époque médiévale provenant de Saint-Denis (France). a. état de découverte. b. radiographie X, on distingue la forme générale d'un angle de la boucle à la liaison avec la traverse. Le départ de l'ardillon est visible en haut à droite. Un fin liséré de faible densité d'image est visible de part et d'autre de l'image de la boucle en bas à gauche. Ce liséré correspond à un étamage (étude en cours). 339
- Figure 8.9 Compas d'épaisseur en fer d'époque romaine provenant du site de la Porte Sud de Jerash (Jordanie). a. Vue de la surface de découverte irrégulière comprenant des sédiments très adhérents. b. radiographies X de deux fragments. 339
- Figure 8.10 Épaisseurs traversées par les rayons X selon la forme géométrique d'une strate continue creuse. 340

- Figure 8.11 Déplacement des particules du sol dans un milieu poreux non saturé lors du stade initial de la corrosion (dessin de l'auteur d'après T.Stambolov (Stambolov, T. 1985, p 32)). 341
- Figure 8.12 Déplacement des particules du sol dans un milieu poreux saturé d'eau saturé lors du stade initial de la corrosion (dessin de l'auteur d'après T.Stambolov (Stambolov, T. 1985, p 32)). 341
- Figure 8.13 Etrier en fer d'époque médiévale du site de Freteval (France) (fragment d'environ 6 cm). En haut à gauche, état de découverte ; à droite, vue de la cassure située à droite du fragment. Au centre et en bas, de gauche à droite, différentes étapes du nettoyage mécanique réalisé par meulage à l'aide de meulettes diamantées..... 345
- Figure 8.14 a. Fourreau en fer d'époque celtique du site de Gournay-sur-Aronde (France).b. Fer de lance d'époque mérovingienne du site de Clermont-Viscourt (Belgique)..... 345
- Figure 8.15 Profils remarquables. a. Profils remarquables des strates CP sur une entrée de fourreau en fer celtique interprétés comme un décor du type "lyre zoomorphe". Dans ce cas d'autres marqueurs peuvent être identifiés : porosité faible de la strate externe, présence de magnétite (largeur de l'image 4,5 cm, fourreau du site de Bucy-le-Long (France)en cours de nettoyage mécanique). b. rayures parallèles sous le pied d'une fibule en bronze interprétées comme des traces de fabrication (largeur de l'image 2 cm)..... 348

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Analyse de patine (Schuler 1879)	18
Tableau 1.2 Hiérarchie des critères de choix du traitement d'après H.J.Plenderleith (Plenderleith, H.J. et Werner, A.E.A. 1971, p 242,)	35
Tableau 2.1. Questions relatives à la couche de surface ("surface" layer) proposées par H.Jedrzejewska (Jedrzejewska, H. 1964, p 5).....	61
Tableau 2.2 Types de corrosion et aspects des bronzes avant et après traitement (Born, H. 1985a), (Born, H. 1993b).	85
Tableau 3.1 Aspects des objets en fer corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 179 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.....	110
Tableau 3.2 Aspects des objets en plomb corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 202 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.	113
Tableau 3.3 Aspects des objets en alliage d'étain corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 211 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.....	114
Tableau 3.4 Aspects des objets en alliage cuivreux corrodés (d'après Cronyn, J.M. 1990, p 214 et suiv.). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.....	115
Tableau 3.5 Aspects des objets en argent corrodé (Cronyn, J.M. 1990, p 233 et suivantes). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.....	117
Tableau 3.6 Aspects des objets en or corrodés (Cronyn, J.M. 1990, p 236). Les références* ont été ajoutées pour la commodité des renvois dans le texte.	117
Tableau 3.7 Localisation des informations et moyens mis en œuvre pour les connaître sur un objet métallique archéologique (Bertholon, R. et Relier, C. 1988, p 69).	119
Tableau 3.8 Composition d'une pustule de corrosion d'un bronze d'époque romaine (en pourcentage, non précisé). Les points analysés sont localisés sur l'image de la . La plupart des totaux sont faibles en raison de la non-détection de l'oxygène et du carbone. La limite de détection est indiquée à la dernière ligne (MDL : Mean Detection Limit) : les résultats inférieurs à ces valeurs sont suspects (Scott, D.A. 1994, p 12, table 4).....	147
Tableau 3.9 Terminologie de description des surfaces corrodées des objets archéologiques en bronze (Robbiola, L. et al. 1998a, p 2091).....	151
Tableau 3.10 Schéma de la "vie" de l'objet métallique archéologique enfoui et des phases qui s'y rattachent, ainsi que des types d'environnement (Robbiola, L. 1990, p 11 et 49).....	153
Tableau 3.11 Caractères des patines lacustres et des patines terrestres (Schweizer, F. 1991).....	171
Tableau 3.12 Stratigraphie type d'un objet en fer provenant de milieu terrestre humide et aéré (d'après Knight, B. 1982).....	174
Tableau 4.1 Profil remarquable de surface correspondant avec la surface d'origine.....	177
Tableau 4.2 Profil d'une interface correspondant à la surface d'origine;	178
Tableau 4.3 Décors révélant la surface d'origine	179
Tableau 4.4 Traces de fabrication ou d'utilisation révélant la surface d'origine.	179
Tableau 4.5 Cohésion des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine	179
Tableau 4.6 Dureté des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine	180
Tableau 4.7 Compacité des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine.....	180
Tableau 4.8 Compacité des couches de corrosion employée comme indice de la surface d'origine.....	181
Tableau 4.9 Clivage entre des couches au niveau de la surface d'origine.	181
Tableau 4.10 Structure cristalline et métallurgique permettant la localisation de la surface d'origine	182
Tableau 4.11 Couleur et éclat des couches de corrosion indiquant la localisation de la surface d'origine	182
Tableau 4.12 Composition chimique des couches de corrosion du fer et de ses alliages et localisation de la surface d'origine.....	183
Tableau 4.13 Composition chimique des couches de corrosion du cuivre et de ses alliages et de l'étain, et localisation de la surface d'origine.....	184
Tableau 4.14 Composition chimique des couches de corrosion de l'argent et localisation de la surface d'origine	185
Tableau 4.15 Présence de nodules métalliques et localisation de la surface d'origine.....	185
Tableau 4.16 Présence de nodules métalliques et localisation de la surface d'origine : argent, étain et or.....	186

Tableau 4.17 Présence de grains de sable comme indice de la surface d'origine.....	186
Tableau 4.18 Présence de carbonate de calcium et localisation de la surface d'origine.....	187
Tableau 4.19 Présence de matières organiques et localisation de la surface d'origine.....	187
Tableau 4.20 Cas de non conservation de la surface d'origine.....	187
Tableau 5.1 Termes équivalents à surface d'origine dans quelques langues européennes.....	216
Tableau 5.2 Recensement des marqueurs de la limite de la surface d'origine associés à chaque couche de corrosion. Premier exemple.....	221
Tableau 5.3 Recensement des marqueurs de la limite de la surface d'origine. Deuxième exemple.....	222
Tableau 6.1 Extension et pénétration de la corrosion : descripteurs et définitions.....	231
Tableau 6.2 Homogénéité et hétérogénéité du faciès de corrosion : descripteurs et définitions.....	233
Tableau 6.3 Épaisseur totale des couches de corrosion.....	233
Tableau 6.4 Reconnaissance et évaluation des caractères des strates (dont les strates type produits de corrosion) à l'aide des différentes techniques d'observation ou de sondage mécanique selon 4 niveaux : oui (méthode favorable), poss. (évaluation possible), diff. (évaluation difficile ou déconseillée), non (impossible, méthode non adaptée). (1) seulement le noyau métallique (CM + M, cf. infra.), (2) évaluation de la couleur de poudre.	236
Tableau 6.5 Types de strates et codification principale.	238
Tableau 6.6 Codification des strates et des éléments stratigraphiques	240
Tableau 6.7 Caractéristiques d'un sol ayant une influence sur la corrosion, en fonction de la granulométrie (Robbiola, L. 1990, p 44).....	246
Tableau 6.8 Types de minéralisation des fibres textiles pseudomorphes (d'après Moulherat, C. 2000).	253
Tableau 6.9 Morphologies de base des strates.	255
Tableau 6.10 Épaisseur d'une strate.....	255
Tableau 6.11. Continuité et discontinuité d'une strate.....	256
Tableau 6.12 Morphologies particulières des strates.	257
Tableau 6.13 Microstructures des strates de couche de corrosion.....	260
Tableau 6.14 Descripteurs des faciès cristallins (illustrations d'après (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986))......	262
Tableau 6.15. Qualification des cristaux selon leur milieu environnant.....	263
Tableau 6.16 Qualification des cristaux selon la présence de facettes caractéristiques	263
Tableau 6.17 Microstructure cristalline des strates et descripteurs des agrégats cristallins (les photographies sont extraites de, (Robbiola, L. et al. 1998; Bertholon, R. et Beal, C. 1999) (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986), les dessins sont extraits de (Dud'a, R. et Rejl, L. 1986), (Svenek, J. 1987))	269
Tableau 6.18 Brilliance et matité.	270
Tableau 6.19 Description de l'éclat.....	271
Tableau 6.20 Méthode de description de la couleur	272
Tableau 6.21 Couleur des strates.	273
Tableau 6.22 . Classification des sédiments et éléments grossiers d'après la dimension des particules et quelques caractères distinctifs (d'après Lamoureux, J.-J. 1994; Baize, D. et Jabiol, B. 1995).	278
Tableau 6.23 Porosité et compacité des strates.	281
Tableau 6.24 Echelle de dureté de Mohs	281
Tableau 6.25. Échelle de dureté relative.....	282
Tableau 6.26. Échelle de cohésion.....	282
Tableau 6.27. Degrés de clivage des minéraux (d'après Klein, C. et Hurlbut, C.S., Jr. 1999, p 17).	283
Tableau 6.28 Description des cassures.....	284
Tableau 6.29 Caractérisation des fissures.....	286
Tableau 6.30 Principaux types de fissuration particulière.	287
Tableau 6.31. Évaluation tactile de la rugosité.....	288
Tableau 6.32 Profil de surface ou d'interface.	288
Tableau 6.33 Transition entre strates : nature des interfaces.	289
Tableau 6.34. Échelle d'adhérence de l'interface.....	290
Tableau 6.35 Principales structures de corrosion.....	294
Tableau 7.1 : Résumé des traitements antérieurs à 1992 du rouleau de cuivre de Qumrân.....	301
Tableau 7.2 Identification de l'objet et faciès de corrosion du rouleau de cuivre de Qumrân.	304
Tableau 7.3 Morphologie et microstructure des strates (et des éléments stratigraphiques).....	308
Tableau 7.4 Couleur et propriétés optiques des strates (et des éléments stratigraphiques) du rouleau de Qumrân. (1) éclat peut être dû à la présence de la résine de consolidation.....	309

Tableau 7.5 Composition des strates (et des éléments stratigraphiques).....	315
Tableau 7.6 Texture des strates (et des éléments stratigraphiques). (1) : pas de fissures résultant des mécanismes de corrosion sur le secteur observé.....	317
Tableau 7.7 Caractères de la surface et des interfaces des strates (et des éléments stratigraphiques). Nous ne considérerons pas surf NMMe, ni les interfaces de cette strate.....	318
Tableau 7.8 Définition du type Qumrân de corrosion du cuivre ou du bronze (à faible teneur en étain).....	322
Tableau 7.9 Comparaison des marqueurs pour la localisation de la limite de la surface d'origine sur la zone verte du rouleau de Qumrân	326
Tableau 7.10 Comparaison des marqueurs pour la localisation de la limite de la surface d'origine sur la zone grise du rouleau de Qumrân.....	327
Tableau 8.1 Classement des particules du sédiment selon leurs dimensions. Les dimensions sont toujours indicatives et ne constituent pas des limites strictes (Rappels : 1 mm= 1000 µm (micron), ASTM : American Society for Testing and Materials).	342
Tableau 8.2 Composition élémentaire des couches d'une fonte corrodée. D'après des concrétions de boulets de canons trouvés proche de l'épave du Batavia (Australie) (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 78).	346

RESUME en français

La surface d'origine de l'objet métallique archéologique correspond à sa surface lors de son abandon. En raison de la corrosion survenue durant l'enfouissement, la surface d'origine se retrouve transformée au sein de la stratigraphie des produits de corrosion. Lors de la découverte de l'objet, la forme de l'objet est perdue, les détails de la surface sont masqués. Afin de reconnaître la forme, les dimensions et les décors de l'objet, données indispensables à son étude archéologique, il est essentiel de localiser la limite de la surface d'origine. A partir d'un historique de cette notion dans la littérature spécialisée en conservation-restauration depuis la fin du XIX^e siècle, il est proposé une nouvelle définition de ce concept. Une nouvelle méthode de description de la corrosion adaptée aux métaux profondément corrodés est développée. Basée sur le découpage raisonné de l'objet corrodé en plusieurs strates et interfaces dont les caractères sont définis à l'aide de descripteurs, cette méthode conduit également à la définition de structures et de types de corrosion. Une méthode de localisation de la limite de la surface d'origine est proposée à partir de la définition de marqueurs. Les marqueurs sont des caractères des strates indiquant une position relative de cette limite. 3 types en sont définis : marqueurs inférieurs, supérieurs et correspondants. Cette méthode est appliquée à la localisation de la limite de la surface d'origine du Rouleau de cuivre de Qumrân. La validité de quelques marqueurs proposés est discutée à la lumière des connaissances actuelles des mécanismes de corrosion.

TITRE en anglais

**The limit of the original surface of corroded metallic archaeological objects:
its characterisation and location; selection of conservation procedures.**

RESUME en anglais

The original surface of a metallic archaeological object is its surface at the time of its abandonment. As a result of corrosion during burial, the original surface is found included in a succession of layers of corrosion products. When excavated, the shape of the object is lost, surface details are hidden. Knowledge of the original morphology of an object is indispensable to its identification. Recognition of its shape its dimensions, its decoration demand the location of the limit of the original surface. History of the concept in the publications of conservation and restoration from the end of the 19th century has been carried out. A new definition of the concept of original surface is put forward. A new method to describe heavily corroded objects is based on the division of the corroded material into strata and interfaces. Characteristics of both of them are described. This method leads to the definition of corrosion structures and corrosion types. A method of locating the limit of the original surface is also proposed based on the concept of marker. Markers are characteristics of the strata or their interfaces, which indicate the relative location of the limit of the original surface. Markers are divided into 3 groups : inferior and superior markers and marker corresponding to the limit. This method has been used in the case of the copper scroll of Qumrân. The validity of a few markers is discussed on the basis of the present knowledge of the corrosion mechanisms.

DISCIPLINE - SPECIALITE DOCTORALE

Archéologie - Antiquité tardive - (Conservation-restauration)

MOTS-CLES

Archéologie - Analyse - Argent - Bronze - Conservation - Corrosion - Cuivre - Etain - Fer - Fonte (fer) - Histoire de la restauration - Métal - Nettoyage - Patrimoine - Plomb - Qumrân - Restauration - Surface

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE

UFR 03, 6 rue Michelet, F 75006, Paris

Section Conservation-Restauration, 17 rue de Tolbiac, F 75013, Paris

Annexe A

Évaluation de la texture d'un sédiment (teneur en sables, limons et argiles)

Extraits d'après (Baize, D. et Jabiol, B. 1995, p 113 et 114)

Comment opérer le test de texture

Malaxer entre le pouce, l'index et le majeur quelques cm³ de terre empruntée à l'horizon à tester. Ecarter tous les éléments grossiers car ce test concerne seulement la terre fine < 2 mm. On se heurte à une difficulté en présence de gravillons de taille voisine. Assurer une humidité optimale pour le pétrissage : si trop sec, rajouter de l'eau ou de la salive; si l'horizon est gorgé d'eau, le malaxage entre les doigts provoque un rapide et relatif assèchement. Lorsqu'on se trouve à cette humidité optimale correspondant à un pâton un peu mou, on interprète par la pensée les sensations ressenties au bout des doigts. On peut aussi essayer de rouler l'échantillon en un boudin de 5 à 10 mm de diamètre.

Naturellement, cette méthode reste très subjective, même pour un opérateur expérimenté. Les impressions ressenties doivent être pondérées par divers facteurs : état d'humidité, teneur en matières organiques, en calcaire. Pour le non spécialiste, c'est un exercice difficile. Un néophyte, peut se tromper parfois lourdement et confondre limoneux et argileux, par exemple. C'est pourquoi, il est important pour tous de recourir, après prélèvement, à l'analyse granulométrique dans un laboratoire qualifié.

Sensations apportées par les principales classes granulométriques lorsqu'elles sont dominantes :

- *s'il y a beaucoup d'argile : plasticité* (« pâte à modeler ») mais résistance forte au pétrissage (échantillon dur à écraser), le pâton colle un peu aux doigts, devient même très collant s'il est gorgé d'eau; il est possible d'en faire un boudin assez fin (quelques mm). A l'état sec, l'argile forme des blocs très, durs et fortement cohérents, ne tachant pas les doigts, qu'il devient très difficile d'humecter au-delà de 40 % d'argile;
- *s'il y a beaucoup de limons : le pâton* est facilement malléable, s'écrasant par une pression faible, mais pas plastique; toucher doux, onctueux, « talqueux »; les boudins se cassent vite à un fort diamètre, voire sont difficiles ou impossibles à former. A l'état sec, le limon est poussiéreux, dessèche et tache les doigts; des petits agrégats éclatent et se pulvérisent sous la pression des doigts;
- *s'il y a beaucoup de sables : les sables* supérieurs à environ 0,10 mm grattent les doigts et sont donc nettement sensibles au toucher; si les sables sont nettement dominants, on n'arrive pas à confectionner une boulette ou un boudin, tout s'effrite sous les doigts; en mélange, les sables grossiers (> 0,2 mm) apparaissent lorsqu'on a écrasé l'échantillon humide un moment au creux de la main; les sables inférieurs à 0,10 mm ne sont pas sensibles au toucher mais restent perceptibles par crissement à l'oreille (un limon humide sans sable ne crisse pas).

Remarques

En cas d'échantillon sec, de petits fragments d'argile durcie, difficiles à humecter, risquent d'être confondus avec des sables grossiers, et les sables fins sont facilement confondus avec des limons.

Les sables grossiers, très perceptibles au doigt, sont facilement exagérés en estimation celle-ci est facilitée si on observe le nombre et la taille des grains sur l'échantillon humide étalé au creux de la main.

La limite entre sables grossiers et gravillons est souvent difficile à faire.

Dans la pratique, on n'est guère sensible aux limons que l'on estime par différence (sauf lorsqu'ils dominent). On sent bien les sables, surtout les grossiers qui grattent les doigts (et que l'on peut même voir). On estime assez bien la teneur en argile dont l'augmentation assure cohésion et plasticité croissantes.

Sensations complémentaires

Vue : la structure, l'aspect des faces des peds, la forme même de la carotte remontée à la tarière sont autant de critères complémentaires. Par exemple, aspect de la carotte :

- argile : pointe lisse et brillante, carotte compactée et très moulée;
- limons : pointe mate;
- sables : pointe grenue.

Oùï e : les outils métalliques et la tarière crissent-ils ou chantent-ils au contact de l'horizon ? Les argiles limoneuses et les limons purs ne font aucun bruit. On peut ainsi déceler une petite quantité de sables dans une grande masse d'argile, non détectable avec les doigts.

Dénominations texturales

Pour choisir une classe texturale, il faut essayer d'apprécier la part des trois constituants majeurs. Par exemple (dénominations pouvant correspondre aux deux principaux triangles français) :

- limon sableux : on détecte très bien la présence du sable, mais il n'est pas, dominant car la sensation « talqueuse » domine ; échantillon non collant, boudin difficile à forme ;
- sable, limoneux : les sensations dues au sable deviennent dominantes dans le mélange ;
- sable argileux . les sensations dues au sable restent dominantes mais l'échantillon devient plus ou moins collant et plastique ;
- argile sableuse : le matériau humide est plastique, dur à pétrir, collant mais gratte et crisse encore nettement ;
- argile limoneuse: échantillon doux comme le limon mais moins souple (résiste plus à la pression) et légèrement collant, etc.

Remarques importantes

Donner une appellation du type « argile sableuse » ou « argilo-sableux » ne signifie pas qu'il y a une majorité de particules < 2 microns dans l'échantillon mais que les propriétés dues à l'argile y dominent.

Baize, D., Jabiol, B. 1995 : Baize, D., Jabiol, B. - *Guide pour la description des sols*. Paris, Institut National de la Recherche Agronomique, 1995.375 p., Techniques et pratiques, 1.

Annexe B

Couleur, brillance et transparence

Brillance, couleur et transparence sont tous des phénomènes dépendant de la manière dont la lumière va interagir avec la matière. Ces phénomènes vont déterminer l'apparence optique d'une matière.

- Brillance et matité dépendent de la réflexion de la lumière ;
- La couleur dépend de l'absorption de la lumière ;
- Opacité, translucidité et transparence dépendent de la transmission de la lumière.

Brillance et matité

Au préalable il convient de distinguer les notions de brillance et de matité (*brightness and mattness*). La brillance dépend de la manière dont la lumière incidente est réfléchi par la surface ; c'est le phénomène de réflexion. Selon que la réflexion sera spéculaire, semi-s spéculaire ou diffuse, on obtiendra une surface brillante, peu brillante ou mate.

Lorsque la surface est brillante, l'œil qui observe la surface perçoit une variation de luminance dans son champ visuel par rapport au reste de la surface quand il se déplace. Inversement lorsque la surface est mate, l'œil qui observe la surface ne perçoit aucune variation de luminance dans son champ visuel par rapport au reste de la surface quand il se déplace (Delcroix, G. et Havel, M. 1988, p301).

La brillance ou la matité d'une matière dépend de son état de surface. En cela, cette propriété est intimement liée à la rugosité de la matière. Une surface lisse et plane apparaîtra brillante, une surface lisse et courbe moins brillante et une surface rugueuse (dont les reliefs ne sont pas visibles ou perceptibles) mate. Une surface dont les reliefs sont visibles ou perceptibles, pourra apparaître brillante sur les reliefs (surface des agrégats de cristaux ou faces des cristaux).

De la rugosité d'une surface dépendra donc sa brillance. Ainsi le poli miroir nécessite que les irrégularités soient d'une taille inférieure à 100 nanomètres (soit 0,1 micron) (Robbiola, L. 1999). Selon la taille plus ou moins grande des irrégularités, l'aspect de surface deviendra progressivement moins brillant puis de plus en plus mat.

Cette caractérisation est difficile car les autres propriétés de la surface modifient notre perception de la réflexion. Ainsi pour une rugosité et une planéité identiques, une surface de couleur foncée sera perçue comme plus brillante qu'une surface claire. De même une surface opaque sera perçue comme plus brillante qu'une surface translucide.

La nature de l'éclairage employé lors de l'observation modifie aussi cette perception : un éclairage ponctuel, comme les fibres optiques d'une loupe binoculaire, augmente la brillance de la surface par rapport à un éclairage diffus.

La brillance et la matité ne sont donc pas une propriété intrinsèque des matériaux mais une caractéristique de leur état de surface. Nous pouvons donc relier ces propriétés à la rugosité de la surface. Ne pouvant dans la pratique que difficilement évaluer (sans parler de mesurer) la rugosité d'une surface, la brillance ou la matité d'une surface sont intéressantes pour évaluer indirectement la rugosité.

Quels qualificatifs attribuer à la surface ? De multiples facteurs modifient la perception de la brillance, ceci nous engage à choisir une qualification peu détaillée.

La surface pourra donc être qualifiée de brillante, satinée (peu brillante), ou mate. Peu précises, ces distinctions ont en revanche l'intérêt d'être attribuables sans risque de confusion. Elles peuvent en outre être aussi interpréter grâce aux autres propriétés comme la couleur. Ainsi la couleur blanche d'une surface qualifiée de satinée pourra indiquer une surface lisse ou faiblement rugueuse alors qu'une surface noire et satinée ne pourra pas être qualifiée de lisse mais sera faiblement rugueuse.

Résultant de la rugosité de l'état de surface, cette propriété est donc facilement modifiée par les traitements mécaniques d'abrasion. Lorsqu'une matière a fait l'objet d'un traitement mécanique de surface (par une quelconque abrasion), sa brillance ou sa matité dépendra principalement de ce traitement. Dans l'exemple d'une couche de corrosion de magnétite, une abrasion par meulage à l'aide de meulettes en corindon ou en caoutchouc rendra la surface plus brillante qu'à l'aide de meulettes diamantées si leur grain n'est pas trop fin. Une légère abrasion par microsablage pourra rendre cette surface très mate, d'autant plus mate que les particules employées sont dures (alumine ou corindon) ; une seconde abrasion légère à l'aide de particules moins dures (verre) pourra rendre à nouveau la surface satinée.

Ces propriétés dépendent aussi de la nature de la matière. Ainsi une matière dure pourra devenir brillante par une fine abrasion (polissage), plus facilement qu'une matière moins dure ou molle sur lesquelles on ne pourra pas obtenir une surface lisse et polie.

Couleur

La couleur peut-elle être d'une quelconque utilité dans la description de la corrosion ? Avant de préciser quel usage il semble possible de faire de cette propriété, on rappellera quelques notions importantes afin d'éviter certaines confusions conduisant à des observations peu reproductibles.

Couleur et lumière, perception de la couleur

Tout d'abord, il est important de rappeler que la couleur est une sensation. Plus précisément, la couleur est *"la sensation reçue par l'intermédiaire de notre œil de la vision d'un élément coloré."* (Déribéré, M. 1980, p 8). Ainsi la couleur, sensation physiologique, est impérativement liée à trois dimensions :

- la nature de la matière ;
- la lumière qui éclaire la matière et qui permet à l'œil d'en recevoir la lumière réfléchie ;
- l'œil qui reçoit la lumière réfléchie.

De ces premières considérations, on retiendra l'importance d'effectuer les observations dans des conditions de lumière connues et constantes ou reproductibles. Ainsi, l'emploi d'une ampoule du type "lumière du jour" modifie notre vision des couleurs par rapport à une ampoule normale. De même, l'emploi de source halogène modifie aussi notre perception des couleurs. Le métamérisme peut aussi conduire à ne pas différencier certaines couleurs sous une lumière artificielle (d'une lampe au tungstène) et de voir des couleurs différentes sous la lumière du jour.

Des variations de la couleur en fonction de la température et de l'hygrométrie sont connues mais ces phénomènes ne semblent pas concerner les composés rencontrés dans les produits de corrosion qui nous intéressent ici. On mentionnera tout de même pour mémoire la variation de couleur du chlorure de cobalt $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ qui passe du rose dans l'air humide au bleu dans l'air sec et qui est largement utilisé dans le gel de silice employé pour le stockage en atmosphère sèche des objets métalliques archéologiques (Déribéré, M. 1980, p 43).

Plus importants dans notre cas sont les phénomènes physiques qui influencent la perception de la couleur et qui ne sont pas directement liés à la couleur intrinsèque du matériau.

Ainsi les phénomènes d'absorption et de réfraction sont à l'origine du changement de couleur du sulfate de cuivre qui passe d'un beau bleu au blanc lorsqu'il est broyé finement. De même, l'hématite passe par broyage du noir au rouge et à l'orangé, alors que la goethite ne change pas de couleur (Delamare, F. et Guineau, B. 1999, p 146). En règle générale, la surface augmentant lorsque la taille des particules diminue, la diffusion de la lumière sur la surface augmente et la couleur devient plus pâle.

De même les phénomènes de diffusion et de diffraction engendrent les irisations très connues sur les perles et certains verres archéologiques altérés mais qui sont également visibles sur les couches de corrosion de fine épaisseur (voir l'éclat nacré).

Enfin, de très faibles quantités de certaines substances peuvent colorer une matière à l'origine incolore. Ces impuretés chromogènes sont assez connues pour les minéraux comme le quartz (de la citrine à l'améthiste) ou l'alumine (saphir, émeraude et rubis). Moins précieux, les minéraux qui nous intéressent peuvent aussi voir leur couleur modifiée par de faibles concentrations d'impuretés.

Ceci est le cas de certains sels ferreux colorés par une faible concentration de sels ferriques ; l'hydrate ferreux pur est incolore mais il est habituellement coloré en vert par l'hydrate ferrique brun (Déribéré, M. 1980, p 42). Le fer joue fréquemment un rôle important dans la coloration des minéraux, des roches ou des sols ; les dépôts et les produits de corrosion présents sur les objets archéologiques sont d'autant plus susceptibles d'être colorés de par la présence fréquente du fer en contact ou à proximité. Certains groupements chimiques ou ions jouent aussi le rôle de chromophore comme l'ion Cu^{2+} qui colore en bleu de nombreux sels de cuivre.

Ces phénomènes impliquent que la couleur du matériau massif est une propriété moins fiable que la couleur de la poudre ou de la poussière ou encore de la trace laissée par le matériau par abrasion.

Enfin, rappelons que le récepteur, c'est à dire ici l'œil, va également influencer la perception de la couleur. L'adaptation visuelle pourra modifier la perception de la couleur d'une matière si celle-ci est entourée d'une matière d'une couleur différente. Le phénomène des contrastes simultanés modifiera la perception d'un dépôt de couleur orangé selon que celui ci sera placé sur une surface de couleur verte ou brune. La sensibilité de l'œil est importante et des anomalies chromatiques comme le daltonisme ne permettent pas ce type d'observation.

Notons enfin que la couleur de certains cristaux varie avec leur position par rapport à la direction d'observation. En lumière polarisée non analysée (lumière «naturelle» des pétrographes), ces minéraux «polychroïques» se reconnaissent aisément à leur pléochroïsme : variation de la couleur avec l'orientation du cristal par rapport au plan de polarisation du microscope. Ceci intéresse peu le conservateur-restaurateur qui n'observe généralement pas les couches de corrosion à l'aide d'un microscope polarisant ; mais cet emploi a déjà été recommandé par Organ et Scott.

Caractéristiques de la couleur

Comment décrire la couleur ? Le Tableau 1 décrit les trois principales caractéristiques de la couleur : teinte, luminosité et saturation. Les figures suivantes montrent l'influence de ces caractéristiques. Les caractéristiques de clarté et de pureté sont désignées conjointement par les qualificatifs indiqués dans le Tableau 2.

Les images suivantes montrent l'influence des paramètres :

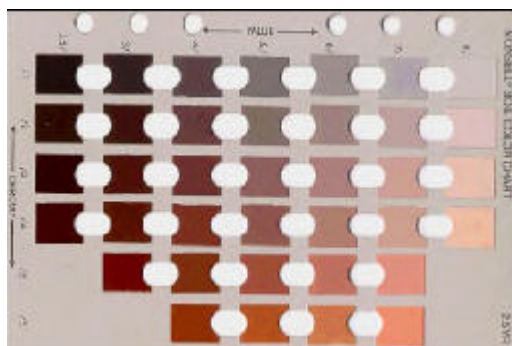
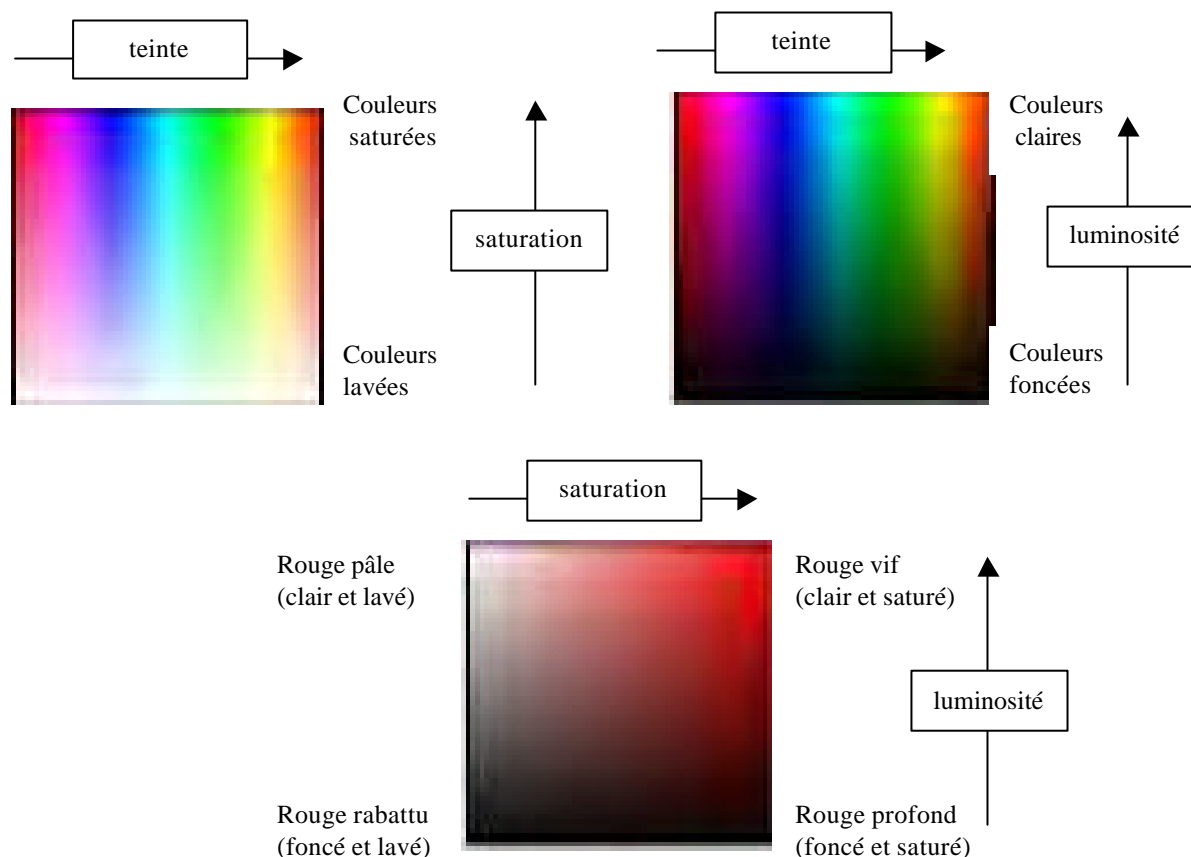


Figure 1 Exemple de planche de la charte Munsell (planche 25YR)

Caractéristique	Définition	Qualificatifs de la couleur	Termes colorimétrique	Remarques
Teinte (<i>hue</i>)	Couleur du spectre, dont la couleur considérée se rapproche le plus	Violet, bleu, etc. ou bleu-vert, etc.	Longueur d'onde dominante	Caractérisée par la longueur d'onde dominante de la couleur considérée
Luminosité, clarté ou valeur (<i>value</i>)	Caractéristique d'intensité	Claire Foncée	Facteur de luminance (ou luminance pour une source)	Pour une source, on parlera de luminosité intense ou faible
Saturation ou pureté (<i>chroma</i>)	Comment la couleur considérée se rapproche plus ou moins de la couleur pure correspondante	Pure (ou saturée) Lavée (ou lavée de blanc), aussi dégradée ou rompue	Facteur de pureté	

Tableau 1 Caractéristiques de la couleur

Clarté (<i>value</i>)↓- Saturation (<i>chroma</i>) →	Saturée (<i>saturated</i>)	Lavée (<i>washed out</i>)
Claire (<i>light</i>)	Vive (<i>bright or strong</i>)	Pâle (<i>pale</i>)
Foncée (<i>dark or dusky</i>)	Profonde (<i>deep</i>)	Rabattue (voisine du noir) (<i>dead color</i>)

Tableau 2 Qualité d'une couleur liée à sa clarté et à sa pureté

Un exemple de planche d'une charte Munsell est présentée à la Figure 1.

Opacité, translucidité, transparence

On peut qualifier une matière selon sa propriété à laisser ou non passer la lumière :

- Opaque (*opaque*) : qui ne se laisse pas traverser par la lumière ;
- Translucide (*translucent*) : qui laisse passer la lumière, sans permettre toutefois de distinguer nettement la matière sous-jacente à travers son épaisseur ;
- Transparent (*transparent*) : qui, se laissant aisément traverser par la lumière, permet de distinguer nettement la matière sous-jacente à travers son épaisseur (on peut reconnaître un objet à travers).

On doit distinguer la transparence ou la translucidité avec la coloration qui est du domaine de la couleur.

L'état de surface et notamment la rugosité modifie cette propriété. Pour prendre un exemple bien connu, un verre très transparent deviendra translucide par abrasion de la surface (ou en raison de rayures) puis opaque s'il est réduit en poudre même seulement en surface.

Dans la plupart des cas, les produits de corrosion ou les dépôts sont opaques et leur couleur est décrite selon le principe exposé précédemment. Toutefois des dépôts peuvent apparaître translucides, voire transparents dans certains cas.

Bibliographie :

- Delamare, F., Guineau, B. 1999: Delamare, F., Guineau, B. - *Les matériaux de la couleur*. Paris, Gallimard, 1999.160 p., Découvertes Gallimard Techniques.
- Delcroix, G., Havel, M. 1988: Delcroix, G., Havel, M. - *Phénomènes physiques et peinture artistique*. Paris, EREC, 1988.354 p.
- Déribéré, M. 1980: Déribéré, M. - *La couleur*. Paris, PUF, 1980.126 p., Que sais-je ?
- Robbiola, L. 1999: Robbiola, L. - Communication personnelle.

Annexe C

Corrosion du fer en milieu marin

Cette introduction à la corrosion du fer en milieu marin est basée sur les travaux de N.A.North, C.Pearson et I.D.MacLeod qui ont notamment décrits le mécanisme de corrosion d'éléments retrouvés sur l'épave du Batavia coulé en 1629 dans les mers chaudes au large de l'Australie (North, N.A. et MacLeod, I.D. 1987, p 76 et suiv.), (North, N.A. 1976).

La corrosion du fer dans les milieux marins est principalement influencée par la formation de concrétions qui recouvrent les objets. Ces concrétions forment une barrière entre le fer et le milieu environnant ; ainsi les conditions physico-chimiques régnant à la surface du métal sont très différentes de celle du milieu marin.

Les mécanismes de corrosion du fer forgé et de la fonte suivent le même schéma général. Des différences significatives concernant la localisation de la surface originelle résultent des compositions et structures différentes de ces deux métaux.

Le fer forgé ne contient que très peu de carbone (moins de 0.2 %) mais contient des inclusions parfois riches en silice provenant d'impuretés de la réduction. Ces inclusions sont fortement orientées par le travail de forge. La corrosion progressant préférentiellement le long de ces inclusions, le fer forgé corrodé présente une structure fibreuse particulière ressemblant à du bois.

La fonte de fer contient généralement de 2 à 6 % de carbone. Dans l'exemple choisi d'une fonte grise, le graphite est présent sous forme de lamelles regroupées en rosette (*rosette-like pattern*) (Figure 2).

Etapes initiales

Les figures suivantes présentent un scénario simplifié des différentes étapes de la corrosion du fer forgé et de la fonte en eau de mer.

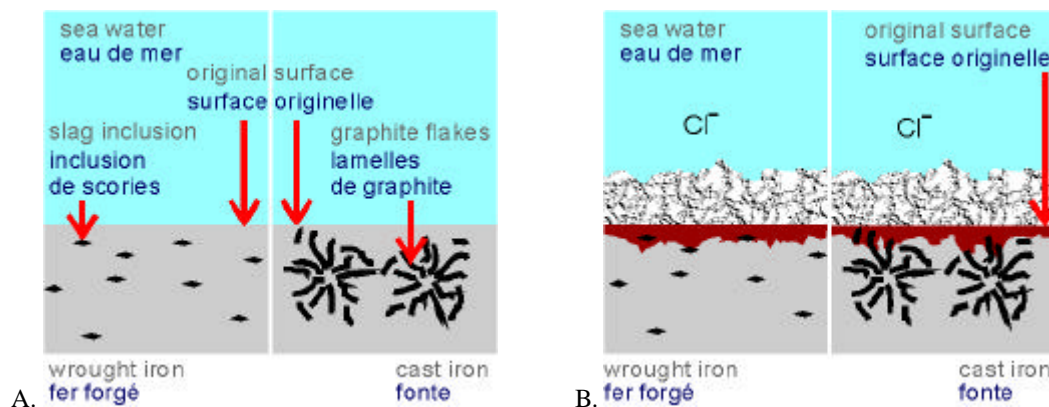
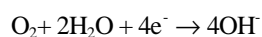


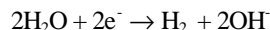
Figure 2 Etapes initiales de la corrosion du fer en milieu marin. A.) La surface lors de l'abandon de l'objet : à gauche est représentée en coupe transversale une portion de surface de fer forgé avec présence d'inclusions, à droite de fonte grise contenant des rosettes de lamelle de graphite. B.) Dépôt d'organismes marins à la surface du fer et début de la corrosion.

Dans les mers chaudes, des algues se déposent dans les premières années ; les algues corallines présentes sur le site du Batavia peuvent former une couche continue d'une épaisseur d'environ 1cm (North, N.A. 1976, p 254). Cette couche fournit un substrat favorable à la croissance d'une couche secondaire d'organismes marins (coraux, mollusques et algues) (Figure 2). C'est le phénomène de "fouling". La non-toxicité du fer permet à ce dépôt de croître en piégeant des éléments en suspension dans l'eau comme des grains de sables, des débris d'organismes marins. Ainsi, cette couche de faible porosité retarde les échanges avec le milieu environnant.

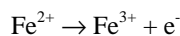
La réaction cathodique dépend de la disponibilité en oxygène. Très rapidement, l'oxygène présent dans l'eau à la surface du métal est consommé ; dès lors l'oxygène n'est présent que sous la couche externe. C'est pourquoi la réaction cathodique de réduction de l'oxygène se produit près de l'interface avec la couche externe :



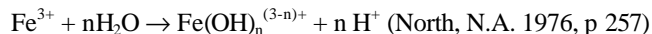
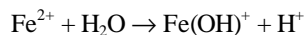
Dans le cas où la concentration en oxygène devient insuffisante, la réaction de réduction de l'eau en hydrogène devient prédominante :



La réaction anodique d'oxydation du fer se produit à la surface du métal :



Elle provoque une acidification locale (pH 4.8) qui résulte de l'hydrolyse des ions ferreux et ferriques :



Les réactions cathodiques et anodiques ne se produisent pas au même endroit d'une manière similaire à la corrosion par crevasses.

La neutralité des charges est maintenue par la diffusion vers les concrétions des cations ferreux, ferriques et hydrogène et simultanément par la diffusion vers l'intérieur d'anions dont les chlorures présents dans l'eau de mer. Les chlorures sont prédominants en raison de leur forte concentration dans l'eau de mer et leur grande mobilité. Les cations de l'eau de mer sont en revanche peu attirés sous les concrétions, ce qui explique que l'on ne retrouve que peu d'ions sodium dans les couches de corrosion.

Croissance des concrétions

Dans leur diffusion vers les concrétions, les cations du fer passent à travers les produits de corrosion situés entre le front de la corrosion (interface métal/produits de corrosion) et les concrétions (Figure 3). Certains éléments solubles présents dans le métal en tant qu'impuretés, comme le soufre ou le phosphore, diffusent également vers les concrétions. Cette zone corrodée contient donc des concentrations plus faibles de ces éléments que le métal sain.

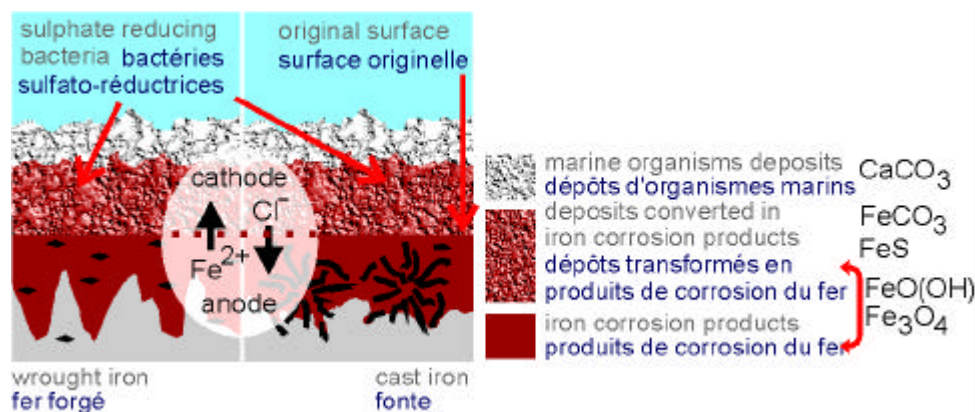


Figure 3 Croissance des concrétions et corrosion du fer

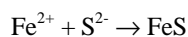
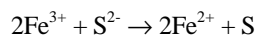
Dans le cas de la fonte, cette zone est appelée "zone graphitisée" (*graphitized zone*) car le graphite est presque la seule phase à subsister du métal originel. Il prend un potentiel cathodique par rapport aux autres phases (ferrite, perlite et cémentite), ce qui explique qu'il n'est pas transformé par la corrosion. La corrosion progresse le long des lamelles de graphite en raison de ce couple galvanique. Près de la surface ne subsiste donc que le graphite, mais en progressant vers le front de corrosion peuvent être présents progressivement des restes de cémentite, de perlite puis de ferrite près du métal sain ; ceci indique la susceptibilité à la corrosion plus grande de la ferrite, puis de la perlite, de la cémentite et enfin du graphite.

Après la zone de produits de corrosion située sous la surface originelle, les cations ferreux poursuivent leur diffusion dans les concrétions constituées en majeure partie de CaCO_3 provenant des restes d'organismes marins. Ces débris ou fragments de coraux, de mollusques ou de foraminifères apparaissent sous forme de particules d'environ 0.1 à 0.3 mm, partiellement érodées et sans orientation particulière (North, N.A. 1976, p 255). Les cations Fe^{2+} remplacent les cations Ca^{2+} et le carbonate de calcium des organismes marins est alors transformé en carbonate de fer (sidérite FeCO_3) suivant un mécanisme proche de celui de la fossilisation (*replacement process*). Cette substitution peut se poursuivre jusqu'à son terme, ce qui explique la très faible concentration en calcium de l'ordre de 0.01 à 0.5 % alors qu'elle est d'environ 30 à 35 % dans la couche externe. Très logiquement, on observe

une "fossilisation" plus importante près de la surface originelle que vers la couche externe. Des organismes de taille supérieure peuvent être seulement partiellement fossilisés.

Une partie des carbonates de calcium sont dissous par les protons H^+ en $Ca(HCO_3)_2$, ce qui provoque une augmentation locale de pH. Cette augmentation de pH provoque la précipitation des cations Fe^{2+} restant en oxydes (magnétite Fe_3O_4), hydroxydes (limonite $FeO(OH)$), et hydroxychlorures de fer. Cette précipitation de couleur noire ou rouge bouche les pores des concrétions, l'intérieur des restes d'organismes marins et cimente les concrétions transformées.

Lorsque la concentration en oxygène devient très faible, les concrétions peuvent alors être considérées comme un milieu anaérobie. Les bactéries sulfato-réductrices, présentes dans les concrétions, peuvent se développer et jouer un rôle important dans la corrosion et la constitution des concrétions. Le mécanisme précis de leur action est complexe et met notamment en jeu des enzymes. De manière simplifiée, ces bactéries consomment l'hydrogène issu de la réduction cathodique de l'eau ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$) et transforment les sulfates de l'eau de mer en sulfures pour leur propre métabolisme. Ceci conduit à la formation de sulfure de fer FeS dans la zone cathodique :



Dans le dépôt externe des organismes marins (couche de couleur claire) se retrouve un peu de fer probablement issu de la corrosion sous-jacente, et du carbonate de calcium inorganique résultant de la précipitation du calcium dissous (voir courbe de solubilité de $CaCO_3$ Figure 8.3) . Les deux types de carbonate de calcium peuvent se distinguer à l'examen microscopique (MEB) en raison de leur structure différente (MacLeod, I.D. 1981, p 300).

La concrétion est donc formée de deux couches distinctes, dont North présente les compositions (Tableau 3) (North, N.A. 1976, p 254). Hélas, il ne fournit pas les concentrations de la zone graphitisée.

Elément	Récif coralien	Couche externe blanche	Couche interne de concrétion ferreuse	
			Zone rouge à 4 cm sous la surface de la concrétion	Zone rouge à 25 cm sous la surface de la concrétion
Fe (total)	Absent	1.2	53.2	49.8
Fe^{3+}	Absent	1,2	47	45
Ca^{2+}	32.9	34.6	0.22	0.08
Mg^{2+}	3.5	2.5	0.07	0.01
Na^+	0.56	0.74	0.12	0.16
SiO_2	0.35	0.25	0.64	0.15
S (total)	ND	ND	2.2	2.5
CO_3^{2-}	54.8	55.5	8.7	3.4
Carbone organique (sauf CO_3^{2-})	ND	ND	2.6	1.9
P	ND	ND	0.18	0.39
Cl^-	0.15	1.7	6.35	9.90

ND : non déterminé, pourcentage en poids.

Tableau 3 Composition des concrétions et du récif corallien (North, N.A. 1976, p 255).

On distingue donc 4 couches sur la section complète (voir Figure 4, Figure 2) :

1. Couche externe (*white outer zone*), généralement fine (quelques mm), grise ou blanchâtre qui ne se différencie pas de concrétions formées sur d'autres substrats et qui présente d'ailleurs pratiquement la même composition ;
2. Couche interne de concrétion (*inner zone*), très volumineuse qui peut représenter 90 % de la concrétion, de couleur noire à jaune mais virant au rouge-brun après seulement quelques heures ou quelques jours exposée dans l'eau ou à l'air, en raison de l'oxydation des ions ferreux (North, N.A. 1976, p254). Sa composition chimique est très différente de la couche externe (près de 50 % poids de fer mais des restes d'organismes marins subsistent en tant que forme) ;

3. Couche interne de produits de corrosion ;
4. Métal.

Le pH varie grandement dans les différentes couches (North, N.A. 1976, p 256) :

- ◆ Interface couche externe/couche interne de concrétions : 8.1 ;
- ◆ Couche interne de concrétion : de 5.5 à 6.5.
- ◆ Couche interne de produits de corrosion : vers 4.8, pH très stable dans toute cette couche.
- ◆ Interface métal/couche de corrosion : entre 2.7 et 4.7.

Le pH de ces différentes zones est similaire que ce soit pour la fonte ou le fer forgé comme le montre le Tableau 4 où figurent également les valeurs de potentiel (MacLeod, I.D. 1981, p 293).

		pH	Ecorr SHE
Canon	Outer concretion	8.2	+0.040
	Middle of concretion	5.3	-0.268
	Graphitized zone	4.8	-0.412
	After immersion in caustic	12.9	-0.607
Anchor	Outer concretion	8.2	+0.016
	Middle of concretion	5.4	-0.248
	Metal surface	4.8	-0.316
Rigging	Outer concretion	8.2	+0.023
	Light grey region		-0.184
	Inner concretion	5.4	-0.230
	Metal surface	4.8	-0.247

Tableau 4 Mesures de pH et de potentiel de corrosion (valeurs rapportées par rapport à l'électrode standard à hydrogène) de canons en fonte et d'objets en fer forgé (MacLeod, I.D. 1981, p 293)

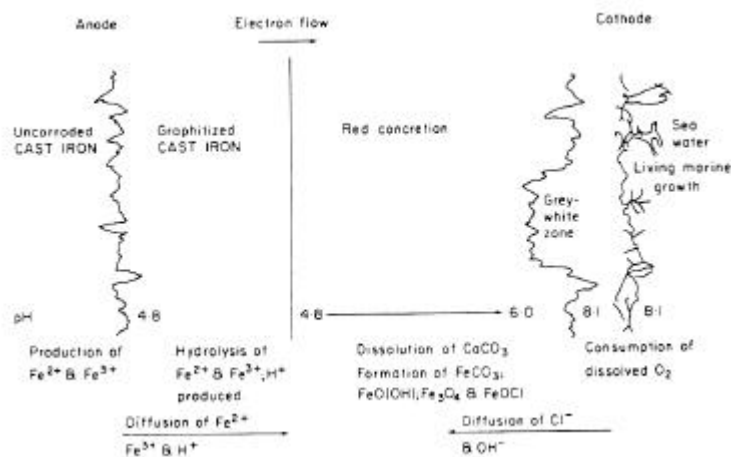


Figure 4 Schéma des 4 zones de la fonte corrodée en milieu marin (North, N.A. 1976).

N.A.North indique que lorsque les objets sont enfouis dans le sédiment et non en pleine eau, le même mécanisme de corrosion peut se produire si le sédiment contient du carbonate de calcium (issus notamment des organismes marins). Trois particularités distinguent les mécanismes de corrosion de ces deux types d'enfouissement :

- ◆ La réaction cathodique qui se produit dans les concrétions serait presque exclusivement la réduction de l'eau en hydrogène pour les objets enfouis sous le sédiment, alors que la présence possible d'oxygène dans les objets situés au-dessus du fond de la mer permettrait également la réduction de l'oxygène dissous.
- ◆ L'état d'oxydation des oxydes de fer : la magnétite est le composé majoritaire pour les objets enfouis sous le sédiment, alors que pour les autres, les hydroxydes (goéthite) et l'hématite sont prédominants.
- ◆ L'orientation moins marquée des organismes marins pour les objets enfouis dans le sédiment.

N.A.North a également publié la composition d'un objet en fer forgé : la concentration en calcium est négligeable sous la surface originelle, alors que les concrétions ne contiennent que très peu de chlorures (North, N.A. 1982, p 76).

	Fe	Na	Ca	Mg	SiO ₂	Cl
Concretion	46.1	0.34	7.9	0.33	2.2	<0.05
Corrosion product	60.8	0.06	0.11	0.03	-	6.1
Metal drilling	85.2	0.05	0.02	-	-	2.4

Tableau 5 Composition des différentes couches d'un objet en fer forgé de l'épave du Day-Dawn (en %, non précisé probablement en poids) (North, N.A. 1982, p 76).

Minéralisation totale du fer

Le mécanisme de corrosion peut se poursuivre jusqu'à la minéralisation totale du métal, que ce soit le fer forgé ou la fonte (Figure 5).

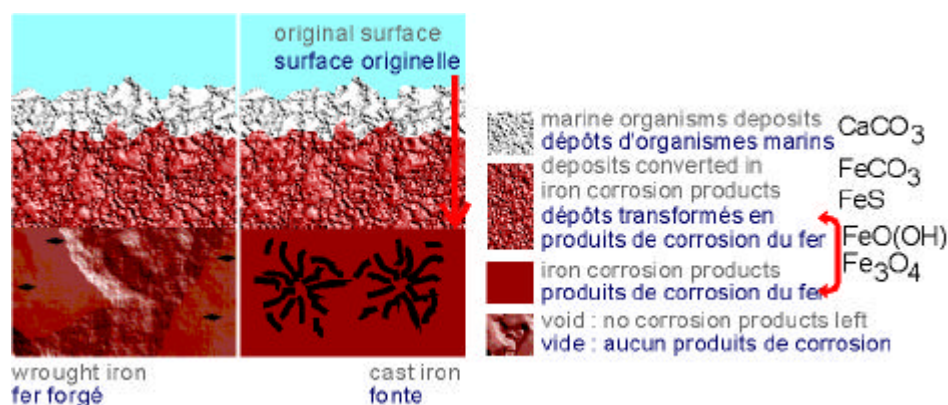


Figure 5 Minéralisation totale du fer.

Ces deux métaux présentent tout de même des particularités.

Dans le cas du fer forgé, les produits de corrosion situés sous la surface originelle se fissurent et perdent progressivement toute cohésion. Le départ du fer conduit à la formation de vides qui peuvent s'étendre à tout l'espace occupé initialement par le métal de l'objet. Les concrétions gardent leur cohésion et constituent alors un moule conservant fidèlement les détails de la surface originelle.

Les particules de graphite conservées *in-situ* malgré la corrosion totale de la fonte maintiennent une certaine cohésion aux produits de corrosion. Les produits de corrosion sont néanmoins souvent fissurés et présentent une dureté très faible.

Bibliographie :

- MacLeod, I.D. 1981: MacLeod, I.D. - Shipwrecks and applied electrochemistry. *Journal of electroanalytical chemistry*, 118, 1981, pp. 291-303.
- North, N.A. 1976: North, N.A. - Formation of coral concretions on marine iron. *The International Journal of Nautical Archaeology and Underwater Exploration*, 5, (3), 1976, pp. 253-258.
- North, N.A. 1982: North, N.A. - Corrosion products on marine iron. *Studies in Conservation*, 27, 1982, pp. 75-83.
- North, N.A., MacLeod, I.D. 1987: North, N.A., MacLeod, I.D. - Corrosion of metals. In: Pearson, C. dir. - *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London, Butterworths, 1987. pp. 68-98.

Annexe D

Corrosion du fer en milieu terrestre

Cette introduction à la corrosion du fer forgé en milieu terrestre aéré est tirée principalement des articles suivants : (Bertholon, R. 1995), (Knight, B. 1990), (Landolt, D. 1993), (Turgoose, S. 1982; Turgoose, S. 1982; Turgoose, S. 1985; Turgoose, S. 1993).

Etapas initiales

La corrosion du fer constituant l'objet archéologique peut conduire à deux situations : soit il est dissous dans le milieu, soit il est transformé en oxydes de fer ou en d'autres composés (hydroxydes, sulfates, chlorures, etc.).

Le diagramme des équilibres tension-pH (dit de Pourbaix) montre que dans les milieux acides (zone de gauche où le pH est inférieur à 7), le fer se corrode et est dissous sous forme d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Figure 6). Ceci entraîne une disparition progressive de l'objet à partir de sa surface : décors et forme ont donc déjà le plus souvent disparu lorsque l'archéologue se manifeste (cas des eaux de mines, des marécages en l'absence de corrosion bactérienne).

Dans les milieux neutres ou basiques (zone de droite où le pH est voisin ou supérieur à 7), le fer se corrode également mais les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} se combinent avec l'oxygène de l'eau pour former des oxydes et hydroxydes de fer. Grâce à la formation de ces oxydes ou d'autres produits de corrosion, les décors et les caractéristiques des objets peuvent être plus ou moins bien conservés malgré la transformation progressive du métal. De plus, ces produits de corrosion isolent le métal sous-jacent du milieu corrosif et ralentissent ainsi la corrosion. Ce phénomène appelé passivation est notamment favorisée par les milieux calcaires.

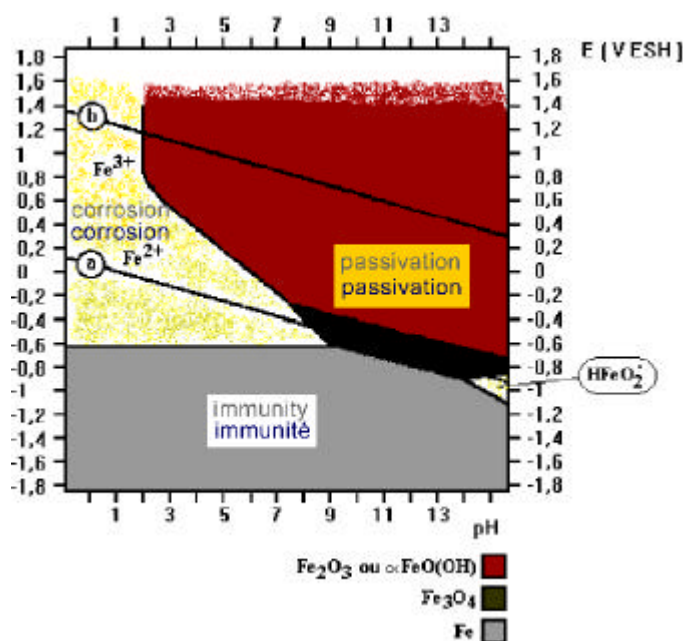


Figure 6 Diagramme tension-pH du fer dans l'eau pure (d'après Pourbaix, M. 1963).

A partir de ce dernier exemple, on propose une séquence des différentes étapes de la corrosion en s'intéressant particulièrement à la conservation de la surface originelle et à la manière dont les caractéristiques de l'objet peuvent être conservées. Sur la Figure 7 est représentée en coupe une petite portion de la surface d'un objet en fer comportant un décor constitué de deux gravures. La surface originelle de cet objet est l'interface entre l'air et le métal.

La présence d'une goutte d'eau va engendrer les premières étapes de corrosion. Rappelons que le métal n'est pas homogène : les joints des grains (cristaux du métal), les impuretés, les défauts cristallins mais aussi les rayures, les dépôts de toutes sortes sont autant de sources d'hétérogénéité dans ou à la surface du métal. En dépit des apparences, la goutte d'eau n'est pas non plus un milieu homogène. Ainsi la concentration en oxygène dissous

dans l'eau est plus élevée sur les bords de la goutte qu'en son centre en raison des échanges entre la goutte d'eau liquide et l'air gazeux qui l'entoure.

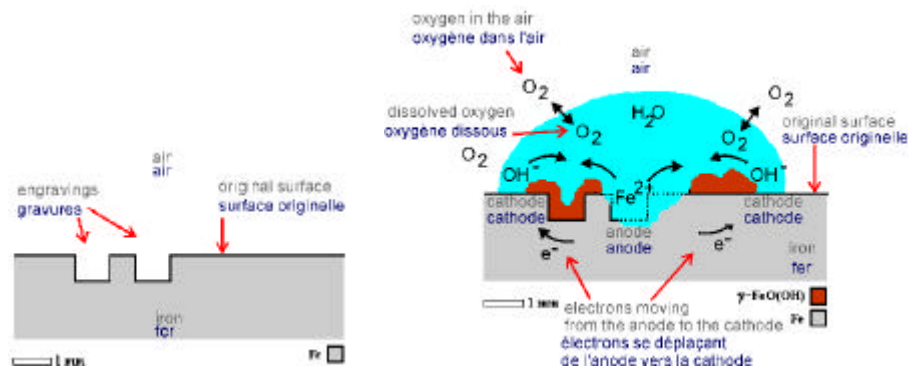
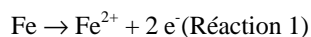


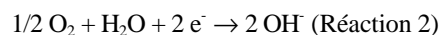
Figure 7 Etapes initiales de la corrosion du fer : à gauche, coupe transversale d'une portion de surface d'un objet en fer comportant deux gravures, à droite, corrosion sous une goutte d'eau (mécanisme de la goutte d'Evans) (d'après Bertholon, R. 1995)

Toutes les hétérogénéités du métal et du milieu impliquent que les conditions chimiques ne sont pas les mêmes au centre et sur les bords de la goutte d'eau. Ces différences entraînent la formation d'une pile entre 2 zones de la surface du métal : sous les bords de la goutte et sous le centre de la goutte.

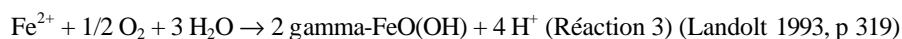
Sous la partie centrale, le fer se dissout selon la réaction suivante (c'est l'anode de la pile) :



Simultanément sous les bords de la goutte, l'oxygène dissous dans l'eau se réduit à la surface du métal (c'est la cathode de la pile) :



On observe donc deux réactions électrochimiques qui se produisent simultanément mais en des endroits différents (Figure 7). Au sein du métal qui est conducteur, le transport des charges électriques est assuré par les électrons de l'anode vers la cathode. Au sein de la goutte d'eau, ce transport est assuré par les ions : les cations, chargés positivement, se dirigent vers la cathode (pôle -) et les anions, chargés négativement, vers l'anode (pôle +). Sous l'influence du champ électrique de cette pile, ces ions vont se déplacer et vont ainsi pouvoir se combiner dans la zone médiane selon la réaction suivante :



L'hydroxyde de fer gamma-FeO(OH) précipite ; c'est-à-dire qu'il se dépose sous forme solide à la surface du métal. Il contribue ainsi à séparer les zones anodiques des zones cathodiques où les réactions se poursuivent. Ce produit de corrosion, appelé lépidocrocite, est de couleur brunâtre. La réaction 3 représente un bilan simplifié des nombreuses étapes au cours desquelles des produits intermédiaires se forment puis se transforment (rouille verte, hydroxyde ferrique, etc.).

Quelles sont les conséquences de ce début de corrosion sur la surface originelle ?

Ainsi que l'on peut le voir sur la Figure 7:

- une partie de la gravure de droite a irrémédiablement disparu. Un cratère s'est formé à sa place (le métal a été "attaqué");
- la gravure de gauche n'est plus visible car recouverte de produits de corrosion brun-rouge.

A ce stade, la surface originelle a disparu ou est désormais cachée. Par endroits la forme de l'objet est déjà modifiée rendant le décor illisible.

Corrosion généralisée

La corrosion va se poursuivre dans le milieu d'enfouissement, dans cet exemple, un sol aéré et humide (non gorgé d'eau). En plus de l'eau et d'un peu d'oxygène, se retrouvent de nombreuses espèces minérales ou organiques provenant de la dégradation du substrat géologique ou de la décomposition des matières organiques. Les conditions physico-chimiques peuvent varier d'une manière importante d'un endroit à l'autre. Parmi les espèces chimiques présentes, les chlorures vont jouer un rôle important.

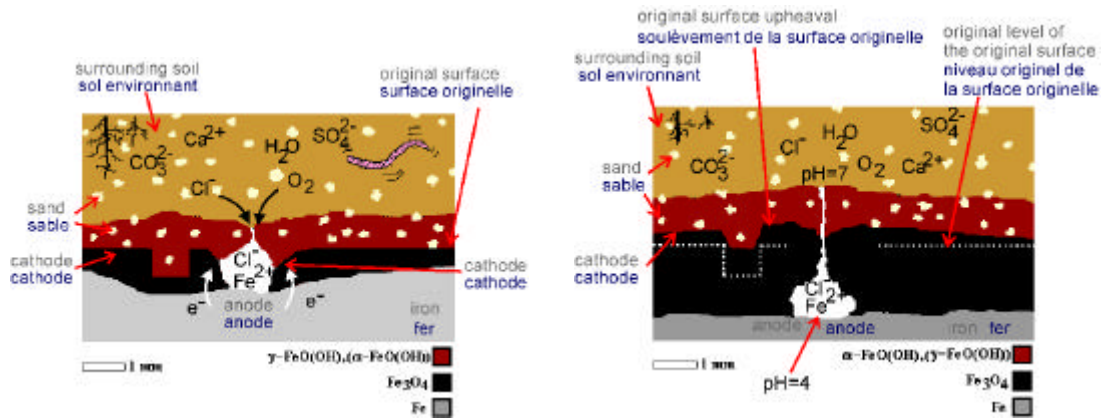


Figure 8 Corrosion généralisée du fer : à gauche, formation d'une couche de magnétite sous la couche externe, à droite soulèvement de la surface originelle (d'après Bertholon, R. 1995)

Le processus de corrosion se modifie peu à peu. D'une part en dessous d'une couche de rouille qui a maintenant recouvert l'objet, se forme une couche de couleur noire qui tranche avec la couleur brune de la rouille. Cette couche est formée en majorité de magnétite, un oxyde de fer de couleur noire (oxyde des battitures des forgerons).

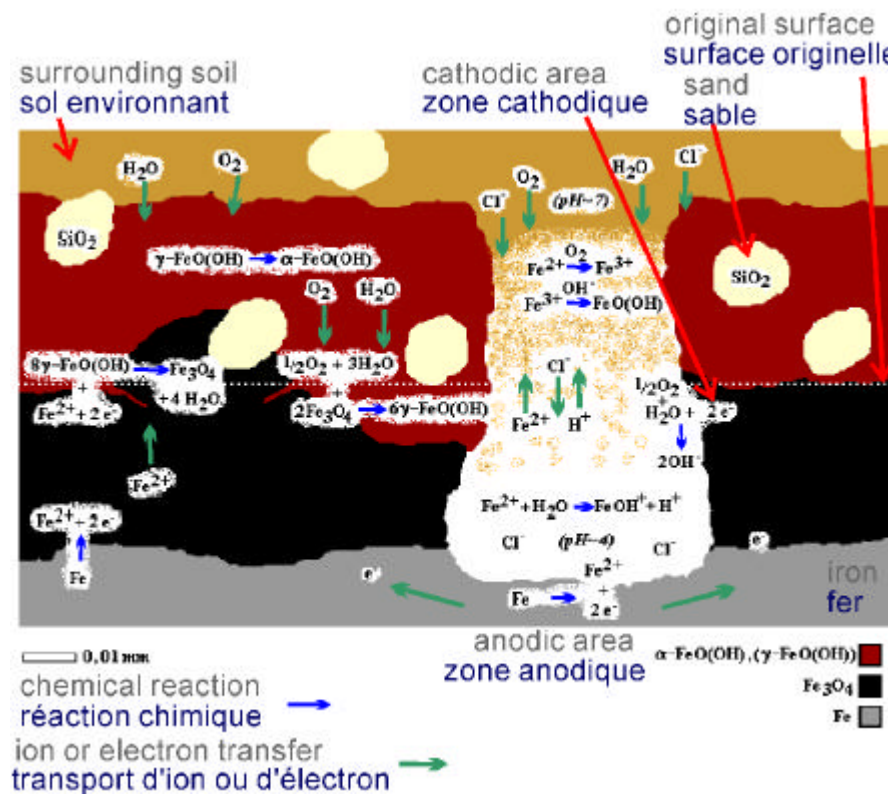
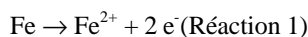
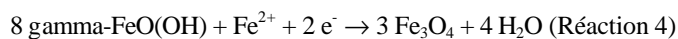


Figure 9 Réactions de transformation des oxydes et hydroxydes de fer (d'après Bertholon, R. 1995)

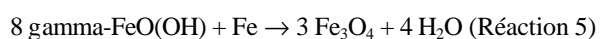
Comme on peut le voir sur la partie gauche de la Figure 9, le fer métallique s'oxyde sous la couche de lépidocrocite :



Simultanément, l'hydroxyde de fer gamma-FeO(OH) et les ions ferreux Fe^{2+} captent 2 électrons et se transforment en magnétite et en eau :

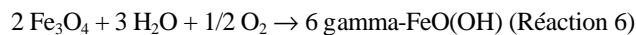


Le bilan de ces deux dernières réactions est le suivant :



Cet oxyde noir de formule Fe_3O_4 , la magnétite, se forme à partir du fer et de l'hydroxyde de fer. Ces réactions expliquent l'apparition de la couche de magnétite entre la surface du métal et la première couche de corrosion formée de lépidocrocite, hydroxyde de fer.

Suivant la réaction 5, on devrait s'attendre à ce que la totalité de l'hydroxyde de fer $\gamma\text{-FeO(OH)}$ soit transformé en magnétite et que l'objet soit alors recouvert d'une couche de magnétite. Mais en fait, la magnétite peut aussi réagir avec l'oxygène et l'humidité qui diffusent à travers la couche d'hydroxyde et elle-même se transforme alors en hydroxyde suivant la réaction :



L'on observe donc deux réactions (5 et 6) qui peuvent se produire simultanément ou successivement suivant les conditions d'enfouissement (les cycles humidification/séchage sont ici très importants).

La localisation de l'interface couche d'hydroxyde/couche de magnétite est donc fluctuante suivant qu'il y a prédominance de la transformation de l'hydroxyde en magnétite ou l'inverse. La coïncidence de cette interface avec la surface originelle n'est donc pas automatique. Cette interface est donc un des indices les moins fiables de la localisation de la surface originelle.

Néanmoins, l'on constate souvent lors du nettoyage d'un objet archéologique en fer que cette interface est généralement située à proximité de la surface originelle, lorsqu'elle peut être localisée à l'aide d'autres indices (décor, traces de fabrication, éléments allogènes, etc.). Ceci semble également corroboré par quelques observations et analyses où la présence majoritaire de magnétite correspond à des couches situées sous les couches constituées principalement d'hydroxyde et contenant du quartz (utilisé alors comme un "marqueur" du milieu d'enfouissement) (Ouahman 1991). Mais ce mécanisme de corrosion explique aussi que sur un même objet, la position respective de la surface originelle et de cette interface puisse varier et s'inverser (cf. partie gauche de la Figure 9).

On observe ainsi l'apparition d'une véritable stratigraphie inversée de la corrosion. On remarque aussi que sur la Figure 8, de chaque côté du cratère de corrosion, l'interface couche d'hydroxyde/couche de magnétite n'indique pas la localisation de la surface originelle en raison de la dissolution antérieure du métal à cet endroit.

D'un point de vue chimique, la concentration en oxygène près du métal est plus faible car les produits de corrosion jouent un rôle de barrière dans la diffusion de l'oxygène vers l'interface produits de corrosion/fer. Les conditions tension/pH vers le métal sous-jacent correspondent à un milieu moins oxydant, d'où l'apparition de la magnétite dont le domaine de stabilité dans les diagrammes de Pourbaix correspond à ces conditions (Figure 6). On peut remarquer que la proportion d'oxygène est plus faible dans la magnétite (4 atomes d'oxygène pour 3 de fer) que dans l'hydroxyde (2 atomes d'oxygène pour 1 de fer).

D'autres transformations vont aussi se produire dans la couche d'hydroxyde. La lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$ n'est pas la forme cristallographique chimiquement la plus stable de l'hydroxyde de fer ; cet hydroxyde va donc se transformer progressivement en $\alpha\text{-FeO(OH)}$, appelé goethite.

L'objet est donc recouvert de couches de corrosion contenant des proportions différentes des produits de corrosion suivants :

- lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$;
- goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$;
- magnétite Fe_3O_4 .

La rouille est un mélange de ces oxydes et hydroxydes et éventuellement d'autres composés : carbonates de fer, sulfates de fer, etc.

Durant cette étape, les anions chlorures présents dans le sol vont pénétrer dans le cratère car ils sont attirés vers l'anode (pôle +) de la pile de corrosion. Leur grande mobilité due à leur taille plus réduite que celles des autres anions minéraux (nitrates et sulfates) et organiques facilite cette invasion à travers les porosités et les fissures de la rouille. Les chlorures accélèrent la corrosion car ils augmentent la conductibilité de l'eau présente dans les pores et facilitent les réactions indiquées précédemment.

Quelles sont les conséquences de cette corrosion généralisée sur la surface originelle (Figure 8) ?

- la surface de l'objet est totalement recouverte de produits de corrosion (rouille) ; tous les décors sont masqués, la forme est encore modifiée ;
- la surface originelle qui conserve la forme de la gravure de gauche, n'est plus supportée par le métal mais est désormais supportée par un produit de corrosion, la magnétite, au sein des couches de corrosion ;
- des chlorures sont présents à l'interface produits de corrosion/fer.

Cette corrosion va se poursuivre en entraînant une augmentation du volume de l'objet et une modification importante de la forme.

Corrosion généralisée, état d'équilibre

Les produits de corrosion continuent de se former à l'interface métal/produits de corrosion. Ils soulèvent donc peu à peu les produits de corrosion déjà formés parmi lesquels est conservée la trace de la surface originelle. Ce soulèvement conduit à un déplacement de la surface originelle par rapport à sa position d'origine que l'on appelle son niveau originel. Cette modification implique que la surface originelle ne définit plus la forme de l'objet mais une forme légèrement différente dont le volume est supérieur.

Par suite du ralentissement des échanges avec le milieu d'enfouissement dû à l'épaisseur des couches et à la difficulté de l'oxygène d'atteindre les couches les plus profondes, le cratère de corrosion est de plus en plus confiné. Ce confinement permet une acidification du cratère grâce à la présence des anions chlorures et à l'hydrolyse des ions ferreux :



Malgré cette acidification, la diminution des échanges entraîne un ralentissement de la corrosion dont la vitesse devient peu à peu presque nulle. On considère que l'objet a atteint un état d'équilibre avec son milieu d'enfouissement.

Cette notion d'état d'équilibre rend compte de l'existence d'objets en fer vieux de plus de deux millénaires enfouis dans des milieux où le fer est pourtant instable chimiquement. Cette notion est actuellement purement qualitative. Ainsi dans un terrain légèrement acide, il ne reste parfois qu'un fin noyau métallique recouvert d'une épaisse couche de corrosion voire très souvent uniquement des produits de corrosion sans fer à l'état métallique, alors que dans des milieux basiques comme certains terrains calcaires, il arrive de rencontrer des objets encore presque entièrement métalliques recouverts d'une fine couche de corrosion.

Comment se présente désormais la surface originelle (Figure 8) ?

- le métal sain Fe (noyau métallique) s'est considérablement réduit. La majeure partie du volume de l'objet est maintenant constituée de produits de corrosion de différentes natures présentés suivant une stratigraphie ;
- la surface originelle est soulevée et la forme qu'elle définit est légèrement différente de la forme originelle ;
- la forme actuelle et visible de l'objet corrodé est très modifiée : l'objet n'est plus reconnaissable.

Lorsque la surface originelle a été soulevée comme sur la figure 8, elle ne définit plus la forme originelle de l'objet. Ceci est souvent le cas de lames d'épées très corrodées dont l'épaisseur après nettoyage est supérieure à celle d'origine. Certaines caractéristiques dimensionnelles doivent donc être considérées avec circonspection par l'archéologue lorsqu'il fonde une typologie.

Une étude sur la corrosion active du fer (menée par A.Beaudoin) a montré qu'il se forme sous la couche de magnétite (dont l'interface supérieure est la surface originelle) de la goethite (Beaudoin, A. et al. 1997). Cette formation ne semble pas affecter la couche de magnétite qui subsiste même lorsque la corrosion se poursuit jusqu'à la disparition du noyau métallique. Cette couche permet le transport des ions fer qui migrent et viennent précipiter dans les couches supérieures.

Cette couche compacte est souvent repérable sur les radiographies X même lorsque la corrosion est totale. B.Knight parle de présence de maghémite dans cette couche.

Bibliographie :

- Beaudoin, A., Clerice, M.C., Françoise, J., et al. 25-28 sept 1995: Beaudoin, A., Clerice, M.C., Françoise, J., et al. - Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloruration par la méthode au sulfite alcalin. Caractérisation physico-chimique et traitement électrochimique. In: *Metal 95 Actes de la conférence internationale sur la conservation des métaux - 25-28 sept.1995*, Semur-en-Auxois, 1997. James and James, pp. 170-177.
- Bertholon, R. 9-11 avril 1992: Bertholon, R. - Le devenir de l'objet archéologique en fer Introduction à la corrosion et à la conservation. In: *Objets en fer et savoir faire*, Musée Archéologique Départemental du Val d'Oise, Guiry-en-Vexin, 1995. Musée Archéologique Départemental du Val d'Oise, 1, pp. 53-70.
- Knight, B. 1990: Knight, B. - A review of the corrosion of iron from terrestrial sites and the problem of post-excavation corrosion. *The Conservator*, (14), 1990, pp. 37-43.
- Landolt, D. 1993: Landolt, D. - *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993. 554 p., Traité des matériaux, 12.
- Pourbaix, M. 1963: Pourbaix, M. - *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris, Gauthier-Villars, 1963. 639 p.
- Turgoose, S. 1982: Turgoose, S. - The nature of surviving iron objects. In: Clarke, R.W., Blackshaw, S.M. dir. - *Conservation of iron*. Greenwich, National Maritime Museum, 1982. pp. 1-7.

- Turgoose, S. 1982: Turgoose, S. - Post-excavation changes in iron antiquities. *Studies in Conservation*, 27, 1982, pp. 97-101.
- Turgoose, S. 1985: Turgoose, S. - The corrosion of archaeological iron during burial and treatment. *Studies in Conservation*, 30, (1), 1985, pp. 13-18.
- Turgoose, S. October 4-October 6, 1989: Turgoose, S. - Structure, composition and deterioration of unearthed iron objects. *In: Current problems in the conservation of metal antiquities: international symposium on the conservation and restoration of cultural property*, Tokyo, 1993. Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, pp. 35-52.

Régis BERTHOLON

Présentation de la thèse :

LA LIMITE DE LA SURFACE D'ORIGINE DES OBJETS MÉTALLIQUES ARCHÉOLOGIQUES.
CARACTÉRISATION, LOCALISATION ET APPROCHE DES MÉCANISMES DE CONSERVATION.

Doctorat en Sciences humaines (archéologie), thèse soutenue le 20 décembre 2000 à la Sorbonne, Université Paris 1.

Directeur de thèse : Jean-Pierre SODINI

Des objets métalliques archéologiques méconnaissables

Les objets métalliques nous parviennent profondément transformés par la corrosion. Lors de la fouille, ce sont des amas informes d'oxydes et de terre mélangés qui se présentent aux yeux de l'archéologue. La simple identification de l'objet est souvent difficile ; son étude est toujours problématique.

Un nettoyage est alors souvent entrepris afin de connaître la forme de l'objet et la présence de décors éventuels.

La difficulté du nettoyage des objets métalliques provient de la configuration très particulière de leur altération. Le métal se lie intimement à des éléments du milieu environnant, et cette combinaison conduit à une transformation du métal en un nouveau matériau minéralisé, à la fois étranger au métal et au milieu environnant que ce soit du point de vue de la nature chimique, de la structure ou de la forme.

Les métaux représentent un cas particulier parmi les matériaux archéologiques : le bois disparaît progressivement dans les milieux aérés ou est modifié dans sa nature chimique mais peu dans sa structure dans les milieux très humides ; la céramique peut voir sa nature chimique profondément transformée mais sa forme l'est généralement peu, de même que pour le verre. La pierre est parfois érodée, diminuée dans sa forme. Dans ces cas, il n'y a pas apparition d'un matériau nouveau très différent de celui d'origine simultanément à une modification de la forme comme pour les métaux.

L'importance de la surface d'origine dans les études archéologiques

Que faudrait-il enlever et que faudrait-il préserver afin de re-connaître l'objet ? Cette question fondamentale constitue le premier problème du nettoyage.

De cette première réponse dépend la capacité de retrouver certaines caractéristiques majeures des objets : forme, dimensions, décors, assemblages. Ces caractéristiques sont les données sur lesquelles se fondent l'identification de l'objet et les études typologiques. L'enjeu est donc d'abord celui de la connaissance archéologique des objets.

Mais l'objet archéologique fait aussi partie d'un patrimoine et à ce titre, il peut être exposé et diffusé auprès d'un plus large public. Son état va aussi influencer la perception qu'en aura le public.

Cette réponse nécessite de savoir où se situe maintenant la limite de la surface d'origine de l'objet au sein du matériau corrodé. L'étude de l'objet métallique archéologique exige au préalable la localisation de la limite de la surface d'origine.

Difficultés de la localisation de la limite de la surface d'origine

Le conservateur-restaurateur chargé de retrouver la limite de la surface d'origine au sein des couches de corrosion est confronté à une grande diversité de situations lors du traitement des objets métalliques :

- ◆ Diversité des formes d'objets et de leurs dimensions.
- ◆ Diversité des techniques de fabrication (martelage, fonte, etc.)
- ◆ Diversité des métaux : les 6 métaux employés dans l'antiquité (or, argent, cuivre, fer, plomb et étain) et leurs alliages ;

- ◆ Diversité des environnements, parfois à l'échelle de l'objet.
- ◆ Diversité des durées d'enfouissement.

L'étude de la corrosion de tels objets se heurte à la multiplicité des paramètres d'altération.

Si certaines techniques de nettoyage ont déjà fait l'objet de recherches, déterminer ce qu'il faut éliminer et ce qu'il faut garder pour retrouver la limite de la surface d'origine des objets métalliques n'est pas toujours bien défini.

Pourquoi une méthode de localisation de la surface d'origine ?

Comment baser une étude sur des objets dont les caractéristiques majeures ne peuvent être contrôlées ? Est-il acceptable que la forme, les dimensions, la présence ou non d'un décor, la nature des assemblages d'un même objet métallique corrodé puissent dépendre d'un type de traitement de conservation-restauration, voire du conservateur-restaurateur qui en aura conduit la réalisation ?

Non, cela n'est pas scientifiquement acceptable, même si en pratique des différences minimales sont inévitables et compréhensibles car inhérentes à toute activité de recherche.

Serait-il acceptable que les résultats d'une datation physique au carbone 14 dépendent par principe du chercheur ou du laboratoire qui en a la responsabilité ? Sûrement pas. Des différences dans les résultats sont néanmoins possibles mais elles résultent des incertitudes ou des imperfections de la méthode employée, voire des erreurs commises, non d'un choix délibéré des opérateurs.

Comment rechercher une fiabilité dans l'exploitation des objets métalliques archéologiques ?

Le premier élément de réponse réside dans la recherche d'une méthode de localisation de la limite de la surface d'origine : c'est le but de ce travail.

Le second élément de réponse est de baser sur le résultat de cette localisation les éventuelles interventions de nettoyage en vue d'une connaissance des caractéristiques des objets.

Mais il est essentiel de dissocier la localisation de la limite de la surface d'origine de l'opération de nettoyage. Tout d'abord parce qu'il existe déjà aujourd'hui d'autres moyens de connaître certaines caractéristiques des objets métalliques, comme la radiographie X par exemple, et l'on peut envisager et espérer le développement d'autres moyens d'investigations.

D'autre part, le nettoyage est une opération fondamentale qui modifie l'objet de manière irréversible. De plus, le choix de la surface mise au jour peut ne pas correspondre à la limite de la surface d'origine en fonction d'autres considérations. Ces considérations peuvent être relatives à des choix d'ordre esthétique ou être liées à la perception d'une ancienneté de l'objet, comme la conservation d'une certaine patine par exemple.

La localisation de la limite de la surface d'origine est donc indépendante du choix qu'il sera fait ou non ultérieurement de retrouver physiquement cette limite en éliminant la matière qui la recouvre.

Objectifs de la thèse

Cette thèse a plusieurs objectifs :

- ◆ Proposer un bilan sur la définition du concept de limite de la surface d'origine et sur les moyens de sa caractérisation et sa localisation à partir des ouvrages de conservation-restauration ;
- ◆ Proposer une méthode de caractérisation et de localisation de la limite de la surface d'origine : ceci nécessite d'une part de définir de nouveaux concepts et d'élaborer une méthode de description de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques ;
- ◆ Présenter une application de cette méthode sur un objet métallique archéologique ;
- ◆ Proposer une évaluation des marqueurs actuellement connus permettant de localiser la limite de la surface d'origine.

Perspective historique de la notion de surface d'origine

La première partie de la thèse propose un bilan des connaissances sur la localisation de la limite de la surface d'origine. S'agissant d'un premier travail universitaire sur ce sujet, l'établissement d'un tel bilan est une priorité.

Les trois premiers chapitres présentent la manière dont le concept de surface d'origine est apparu puis a été développé.

Les auteurs de travaux de synthèse sur la conservation-restauration des objets métalliques archéologiques (manuels) sont étudiés de manière chronologique en trois périodes qui correspondent à des phases de développement de cette discipline :

- jusque vers 1950 ;
- de 1950 à 1985 ;
- depuis 1985.

Malgré une grande diversité de cas, tous les métaux rencontrés en archéologie ont été abordés afin de développer une méthode d'approche globale de ce problème.

L'étude de la littérature spécialisée en conservation-restauration montre un développement lent de la notion de surface d'origine depuis son apparition au début du XXe siècle. Sa conceptualisation et sa prise en compte dans les traitements de conservation ne se produisirent véritablement qu'après les années 1950. Soit près d'un demi-siècle durant lequel la recherche d'un aspect métallique conduisait à l'élimination fréquente des couches de corrosion.

La prise de conscience de la présence d'informations au sein des produits de corrosion sera une étape fondamentale qui modifiera le regard porté aux objets métalliques archéologiques.

Mais l'évolution ultérieure du concept de surface d'origine restera chaotique, marquée par quelques réelles avancées, notamment sur les objets en bronze, mais aussi par des doutes ou des réticences sur la réalité de cette notion, tout particulièrement dans le cas des objets en fer.

Pendant longtemps, les recherches sur la corrosion des métaux anciens n'accorderont que peu d'attention à cette notion. Associé à d'autres notions complexes et discutées comme la patine ou considéré comme résultant du choix subjectif du nettoyage, le concept de surface d'origine apparaissait suspect et comme entaché de non-scientificité.

Ce n'est qu'à partir du milieu des années 1980 que la prise en compte du concept de surface d'origine se généralise dans les traitements de conservation-restauration et s'immisce dans les études de corrosion.

Cette recherche bibliographique a fourni un inventaire des indices proposés pour la localisation de la surface d'origine qui est proposé dans le quatrième chapitre.

Mais la mise en perspective historique de la notion de surface d'origine développée dans la première partie de la thèse apporte davantage qu'une somme d'indications ; elle a permis de comprendre les raisons du désintérêt et de la méfiance qui ont entouré l'évolution du concept de surface d'origine.

Cette situation est due à trois problèmes principaux :

- une imprécision dans la définition du concept de surface d'origine ;
- une imprécision des indices de localisation de la surface d'origine due à l'absence de méthode de description de la corrosion ;
- une confusion entre les problèmes de localisation de la surface d'origine et de choix de nettoyage.

Ce constat a orienté la seconde partie de la thèse.

Méthode de localisation de la limite de la surface d'origine

La seconde partie de la thèse présente les méthodes de localisation de la limite de la surface d'origine.

Au chapitre cinq, une définition du concept de limite de la surface d'origine est proposée ainsi qu'une terminologie. Le concept de surface d'origine est replacé dans la perspective archéologique de l'étude de l'objet.

La démarche s'est effectuée en quatre étapes :

- la définition des états successifs d'un objet en relation avec son histoire et sa signification archéologique ;
- la définition du concept de limite de la surface d'origine ;
- la définition du concept de marqueur de la limite de la surface d'origine ;
- le problème du soulèvement de la limite de la surface d'origine.

La méthode de localisation repose sur la recherche de marqueurs. Un marqueur est un caractère (une propriété) d'une strate de corrosion indiquant où se situe la limite de la surface d'origine par rapport à cette strate. On définit ainsi trois types de marqueurs de la limite de la surface d'origine :

- le marqueur supérieur (MSL) qui indique que la limite de la surface d'origine est au-dessous de la strate considérée ;
- le marqueur correspondant (MCL) qui indique que la limite de la surface d'origine correspond à la surface de la strate où à l'interface entre les strates considérées ;
- le marqueur inférieur (MIL) qui indique que la limite de la surface d'origine est au-dessus de la strate considérée ;

Mais la définition d'outils conceptuels est vaine si l'on ne dispose pas d'un langage propre à décrire les circonstances de son apparition et à définir les critères de localisation, c'est-à-dire si l'on ne dispose pas d'une méthode permettant de décrire la matière corrodée des objets métalliques archéologiques.

C'est pourquoi une méthode descriptive de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques est proposée au chapitre six.

Méthode descriptive de la corrosion

Constatant l'inadaptation des méthodes de description de la corrosion employée dans l'étude des métaux modernes dont les métaux industriels, une nouvelle méthode descriptive adaptée à la complexité de la corrosion des objets métalliques archéologiques est développée. Cette nécessité explique la part importante prise dans la thèse à l'élaboration de cette méthode.

Inspirée des techniques de description employées dans l'étude des sols, cette nouvelle approche de la matière corrodée est basée sur la notion de strate. L'objet archéologique est décomposé en strates de différentes natures : produits de corrosion, métal, matériaux non métalliques, dépôts, etc. Chaque strate est ensuite décrite selon un ensemble de caractères. Les surfaces et les interfaces des strates sont également décrites selon leurs propres caractères.

On intègre alors la notion de structure de la corrosion qui représente l'organisation des strates. La connaissance de la nature des strates et de leur structure conduit à la définition d'un type de corrosion.

Cette méthode a aussi été élaborée pour permettre une liaison entre une observation relativement rapide de la matière corrodée telle qu'elle peut être faite dans le cadre de certains traitements de conservation-restauration et une observation approfondie assortie d'examens complémentaires ou d'analyses dans le cadre d'une étude de la corrosion ou d'un cas complexe de conservation-restauration. Enfin cette méthode a été conçue comme une ossature sur laquelle il est possible de greffer de nouveaux caractères, de modifier les descripteurs des caractères proposés, de décrire de nouvelles structures et surtout de nouveaux types de corrosion. Des lacunes apparaîtront peut-être dans les choix proposés ; elles pourront ainsi être comblées.

Ces méthodes de description de la corrosion et de localisation de la limite de la surface d'origine sont appliquées au cas du rouleau de cuivre de Qumrân dans le chapitre sept. Cet exemple d'objet en alliage cuivreux a été choisi car l'on disposait d'une étude de cas bien documentée que l'on peut confronter à un modèle théorique de mécanisme de corrosion. Il a semblé plus judicieux d'appliquer les méthodes proposées à un cas bien connu afin d'en tester le fonctionnement.

Pour cette raison, le cas des objets en alliages ferreux et des autres métaux a été peu développé. Cet aspect devra être approfondi car les objets en fer présentent une grande importance tant du point de

vue du nombre d'objets découverts que de la difficulté de la localisation de la limite de la surface d'origine.

Évaluation des marqueurs de la limite de la surface d'origine

Dans le huitième et dernier chapitre, la validité de quelques marqueurs et les difficultés de la localisation de la surface d'origine sont abordées. Les conditions d'emploi des marqueurs sont évaluées.

Parmi les caractères des strates constituant l'objet métallique archéologique, certains peuvent être considérés comme des marqueurs supérieurs, correspondants ou inférieurs. Leur comparaison permet de localiser plus ou moins précisément la limite de la surface d'origine.

La fiabilité de la localisation de la limite de la surface d'origine repose sur le fait de considérer certains caractères comme marqueurs. L'évaluation de la validité des marqueurs est donc un point crucial de la méthode dont quelques aspects sont présentés. Mais l'évaluation des marqueurs n'a pu être menée aussi loin qu'il était envisagé en commençant cette thèse en raison de l'ampleur de ce nouveau champ de recherche.

Recherches sur la définition et validité des marqueurs

Le problème de l'évaluation d'un marqueur constitue un sujet de recherche en lui-même. Appuyée sur des études de cas, une telle recherche pourrait avoir comme objectifs :

- la définition précise du marqueur, c'est-à-dire la qualification ou la quantification du caractère de la strate, de la surface ou de l'interface ;
- la validité du marqueur, c'est-à-dire d'une part sur quels fondements peut on déterminer que ce caractère permet de localiser la limite de la surface d'origine, et d'autre part dans quelles limites ce caractère peut-il être employé comme marqueur ;
- la fiabilité du marqueur, c'est-à-dire la probabilité de validité du marqueur dans les conditions d'emploi déterminées
- la méthode de reconnaissance ou d'estimation du marqueur, c'est-à-dire les conditions précises d'observation (procédures standards d'observation, *standard operating procedures SOP*).

Un autre aspect apparu lors de cette étude concerne la nécessité de définir des marqueurs complexes, c'est-à-dire associant plusieurs caractères.

L'application des marqueurs à la localisation de la limite de la surface d'origine dans le cadre quotidien d'une activité de conservation-restauration nécessite aussi l'établissement de procédures d'observation. Ces procédures définiraient les conditions d'emploi d'un marqueur afin d'une part d'en préserver la validité, mais aussi d'en faciliter l'application.

D'autres part, plusieurs études antérieures suggèrent que des expériences de corrosion artificielle de métaux modernes pourraient permettre de fournir des éprouvettes pour la recherche sur la localisation de la limite de la surface d'origine d'objets métalliques fortement corrodés.

Cette approche semble d'autant plus prometteuse que certaines caractéristiques de la limite de la surface d'origine pourraient provenir de phénomènes survenant au début de la corrosion (dissolution sélective des dendrites, double couche de cuprite, etc.).

L'approche théorique des mécanismes de corrosion est ici nécessaire car complémentaire de l'approche phénoménologique développée dans ce travail.